

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DES PÂTES ET PAPIERS

PAR  
MARCEL LORRAIN

DÉSENCRAGE ENZYMATIQUE DU PAPIER JOURNAL OFFSET  
ET DU PAPIER À IMPRESSION XÉROGRAPHIQUE

Juillet 1998

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

À ÉTIENNE ET ANTOINE

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Monsieur Claude Daneault de m'avoir accepté comme étudiant à la maîtrise sous sa direction ainsi que Madame Céline Leduc pour son encadrement et sa précieuse collaboration.

Merci au Docteur Dieter Kluepfel de l'Institut Armand-Frappier pour m'avoir fourni les enzymes nécessaires à mon projet. Je remercie également le Réseau des Centres d'excellence du Conseil de la recherche en sciences naturelles du Canada pour sa contribution financière.

Mes remerciements s'adressent enfin à tout le personnel et les étudiants du Centre de Recherche pour leur amitié et leurs conseils.

## RÉSUMÉ

Le désencrage des vieux papiers est essentiellement un procédé de nettoyage dans lequel l'encre est considérée comme la saleté. On utilise dans le procédé conventionnel des produits chimiques combinés avec de la chaleur et de l'énergie mécanique pour déloger les particules d'encre des fibres et les disperser dans le milieu aqueux. Toutefois dans ce processus, certains problèmes peuvent être rencontrés tel ; qu'une diminution de la blancheur causée par du vieux papier âgé présentant une encre plus difficile à déloger, qu'une utilisation de surfactant pouvant nuire à la formation de la feuille et du traitement des effluents, ainsi que la difficulté de déloger les particules d'encre de papiers imprimés à partir de nouveau procédés d'impression ou photocopie, etc. Dans le milieu des années quatre-vingt, plus particulièrement au Japon, une technologie novatrice dans le domaine du désencrage est apparue, elle consistait à utiliser des enzymes pour faciliter le décrochage de l'encre de la fibre. Des résultats intéressants ont été obtenus. L'objectif de mon travail consistait à évaluer l'action enzymatique et à déterminer les conditions optimales d'application des enzymes. Pour ce faire, j'ai utilisé des mélanges enzymes des groupes cellulases et xylanases sur de vieux papiers journaux et des papiers à impression xéographique. Différents paramètres tels que le dosage enzymatique, la vitesse d'agitation dans le trituateur et le temps de réaction ont été étudiés. Le travail a été effectué en deux parties. En premier lieu les expériences ont porté sur le désencrage du papier journal à impression offset. Plusieurs essais ont été réalisés en variant la vitesse d'agitation dans le trituateur. Pour la seconde partie de notre expérimentation, nous avons utilisé du papier à impression xéographique. Nos essais de désencrage enzymatique sur du papier journal, nous ont permis de tirer certaines conclusions. En premier lieu, lorsque

nous avons procédé à la remise en pâte par trituration des papiers, nous avons remarqué qu'un collage des particules d'encre sur les parois du trituateur s'effectuait. La présence d'enzymes dans le système ne réduisant pas le phénomène de collage. L'âge du papier joue également un rôle dans le taux de fixation de l'encre sur les parois du trituateur. Ce phénomène, ne nous a pas permis d'évaluer l'effet des enzymes lors du décrochage. Cependant, nous avons observé qu'un gain de blancheur a été obtenu, lorsque nous avons utilisé des xylanases dans le procédé.

Lorsque nous avons utilisé le papier à impression xérographique, nous avons observé une amélioration de l'efficacité du désencrage avec la présence de cellulases à la trituration. L'utilisation de 1 UI/g sec de cellulases et une durée de traitement de 40 minutes s'avère suffisant. Cependant, le niveau de blancheur obtenu demeure inférieur à celui du désencrage conventionnel. Pour un traitement de 60 minutes, il faudra envisager l'utilisation de cellulases agissant à un pH alcalin afin d'obtenir une meilleure efficacité.

Les résultats obtenus, nous montrent que la présence d'enzymes lors de la trituration peut aider au désencrage de différents papiers. Des enzymes bien adaptés au milieu pourront réduire l'utilisation de produits chimiques et le jaunissement alcalin du papier.

**Mots-clés:** désencrage, enzyme, enzymatique, cellulase, xylanase, papier journal, papier xérographique

**TABLE DES MATIÈRES**

<b>REMERCIEMENTS</b>	ii
<b>RÉSUMÉ</b>	iii
<b>TABLE DES MATIÈRES</b>	v
<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	viii
<b>LISTE DES FIGURES</b>	ix
<b>CHAPITRE I INTRODUCTION</b>	1
1.1 Le recyclage	1
1.2 Évolution du désencrage	2
1.3 L'utilisation des enzymes	2
<b>CHAPITRE II PROBLÉMATIQUE ET REVUE DE LA LITTÉRATURE</b>	5
2.1 Le désencrage conventionnel	5
2.1.1 Caractérisation des vieux papiers	7
2.1.1.1 Papier journal à impression offset	7
2.1.1.2 Papier à impression xéographique	8
2.1.2 Opérations fondamentales du désencrage	9
2.1.2.1 Trituration	9
2.1.2.2 Flottation	9
2.1.3 Produits chimiques utilisés	11
2.1.4 Inconvénients du désencrage par flottation	13
2.2 Le désencrage enzymatique	15
2.2.1 Revue de la littérature	15
2.2.2 Mécanisme d'action des enzymes	18
<b>CHAPITRE III MÉTHODOLOGIES EXPÉRIMENTALES</b>	24
3.1 Papiers utilisés	24
3.1.1 Papier journal	24

3.1.2 Papier à impression xérographique	24
3.2 Appareils utilisés	25
3.2.1 Trituration	25
3.2.2 Cellule de flottation	26
3.2.3 Lavage dynamique	28
3.2.4 Méthodes de mesure	29
3.2.4.1 Détermination du niveau de blancheur	29
3.2.4.2 Concentration d'encre résiduelle (ERIC)	29
3.2.4.3 Analyseur d'image	30
3.3 Méthodologie expérimentale avec le papier journal	30
3.3.1 Pré-trempage	30
3.3.2 Trituration	30
3.3.2.1 Ajout d'enzymes dans la trituration	30
3.3.2.2 Ajout d'acide oléique dans la trituration	31
3.3.2.3 Sans additifs	31
3.3.3 Flottation	32
3.4 Méthodologie expérimentale avec le papier à impression xérographique	32
3.5 Feuilles après trituration et flottation	34
3.6 Enzymes	34
<b>CHAPITRE IV RÉSULTATS ET DISCUSSION</b>	35
4.1 Désencrage enzymatique du papier journal	35
4.1.1 Procédé de désencrage par lavage dynamique	36
4.1.2 Procédé de désencrage par flottation	39
4.1.3 Désencrage par flottation d'un papier journal âgé d'un an	42
4.1.3.1 Traitement enzymatique sans agitation	42

4.1.3.2 Traitement enzymatique avec légère agitation	44
4.1.4 Désencrage par flottation d'un papier journal âge de quatre mois	46
4.1.4.1 Traitement enzymatique à faible agitation	48
4.1.4.2 Traitement enzymatique à différentes vitesses d'agitation	47
4.1.5 Discussion sommaire sur les résultats obtenus avec le désencrage enzymatique du papier journal	53
4.2 Désencrage enzymatique du papier à impression xéographique	54
4.2.1 Effets des cellulases sur la blancheur des papiers désencrés	54
4.2.2 Effet des cellulases sur la concentration d'encre résiduelle des papiers désencrés	57
4.2.3 Sommaire sur les résultats obtenus avec le désencrage enzymatique du papier à impression xéographique	58
4.3 Taille des particules	59
<b>CHAPITRE V CONCLUSION</b>	66
<b>CHAPITRE VI BIBLIOGRAPHIE</b>	68

## LISTE DES TABLEAUX

1.1	Pourcentage de fibres recyclées dans le papier journal pour l'année 1997 dans certains états américains	1
2.1	Composition d'une encre offset	7
3.1	Caractéristiques du papier journal	24
3.2	Conditions expérimentales du désencrage du papier journal	32
3.3	Conditions expérimentales du désencrage du papier photocopie	33

## LISTE DES FIGURES

2.1	Mécanismes de fixation de l'encre	8
2.2	Le décrochage de l'encre	9
2.3	Efficacité des méthodes de désencrage	10
2.4	Saponification du liant des encres	11
2.5	Adsorption de l'oléate de sodium sur une bulle d'air et une particule d'encre	13
2.6	Mécanisme d'action des cellulases	19
2.7	Modèle de mécanisme du décrochage de l'encre	21
2.8	Modèle de désencrage enzymatique	21
3.1	Trituration planétaire	25
3.2	Trituration hélicoïdale	26
3.3	Cellule de flottation Leeds	27
3.4	Lavage dynamique	28
3.5	Méthodologie pour le papier journal	31
3.6	Méthodologie pour le papier xérographique	33
4.1	Niveau de blancheur après une trituration planétaire et un lavage dynamique (DDJ)	37
4.2	Niveau de blancheur après une trituration hélicoïdale (Paprican) et un lavage dynamique (DDJ)	38
4.3	Niveau de blancheur après une trituration hélicoïdale (Paprican) et une flottation	40
4.4	Détermination ERIC après une trituration hélicoïdale (Paprican) et une flottation	41
4.5	Niveau de blancheur après une trituration hélicoïdale (Paprican) avec enzymes et une flottation	42

4.6	Détermination ERIC après une trituration hélicoïdale (Paprican) avec enzymes et une flottation	43
4.7	Niveau de blancheur après une trituration planétaire avec enzymes sous une faible agitation et une flottation	44
4.8	Détermination ERIC après une trituration planétaire avec enzymes sous une faible agitation et une flottation	45
4.9	Niveau de blancheur après une trituration hélicoïdale (Paprican) avec enzymes pour un papier âgé de quatre mois et une flottation	46
4.10	Détermination ERIC après une trituration hélicoïdale (Paprican) avec enzymes pour un papier âgé de quatre mois et une flottation	48
4.11	Niveau de blancheur après une trituration hélicoïdale (Maelstrom) pendant quarante minutes et une flottation	49
4.12	Niveau de blancheur après une trituration hélicoïdale (Maelstrom) avec des cellulases et une flottation	50
4.13	Détermination ERIC après une trituration hélicoïdale (Maelstrom) pendant quarante minutes et une flottation	51
4.14	Détermination ERIC après une trituration hélicoïdale (Maelstrom) avec des cellulases et une flottation	52
4.15	Niveau de blancheur d'un papier xérographique après une trituration hélicoïdale (Maelstrom) avec des cellulases et une flottation	55
4.16	Détermination ERIC d'un papier xérographique après une trituration hélicoïdale (Maelstrom) avec des cellulases et une flottation	57
4.17	Distribution de la taille des particules d'encre du papier journal	60
4.18	Distribution de la taille des particules d'encre du papier journal désencré avec les cellulases	61
4.19	Distribution de la taille des particules d'encre du papier impression xérographique, traitement 20 minutes avec cellulases	62
4.20	Distribution de la taille des particules d'encre du papier impression xérographique, traitement 40 minutes avec cellulases	63
4.21	Distribution de la taille des particules d'encre du papier impression xérographique, traitement 60 minutes avec cellulases	64

## CHAPITRE I

### INTRODUCTION

#### 1.1 LE RECYCLAGE

Depuis quelques années au Canada, on a vu la popularité du recyclage du papier et du carton s'accroître et atteindre des sommets. Une habitude qui est devenue familière pour la plupart des gens. Il faut dire que le recyclage du papier et du carton n'est pas un phénomène nouveau puisque certaines fabriques canadiennes de pâtes et papiers utilisent de vieux papiers et cartons depuis plus de 60 ans (1). En 1990, 52 des 110 usines canadiennes existantes avaient recourt à du papier rebut pour répondre, en totalité ou en partie, à leurs besoins en fibres. Dans le passé, l'industrie utilisait des rebuts «pré-consommation», c'est-à-dire des sous-produits provenants des procédés de fabrication des papiers et cartons (2).

Cette poussée du recyclage s'est accentué suite aux pressions sociales. L'augmentation des coûts reliés à l'enfouissement, la sauvegarde des forêts ainsi que les législations de nos voisins du sud (tableau 1.1) ont fait réagir l'industrie papetière canadienne.

**TABLEAU 1.1 Pourcentage de fibres recyclées dans le papier journal pour l'année 1997 dans certains états américains (3)**

ÉTAT	CONTENU DE RECYCLÉ	TYPE DE FIBRE
Connecticut	40 %	Post-consommation
Maryland	35 %	Vieux journaux
Caroline du Nord	35 %	Post-consommation
Rhode Island	31 %	Post-consommation

Afin d'approvisionner le marché américain seulement, le Canada doit importer plus de 800 000 tonnes par année de papiers rebuts en plus des quatre millions de tonnes de recyclées au pays (4).

Au Québec, pour répondre à la demande croissante de papier recyclé, plusieurs usines de désencrage de papier et de carton ont vu le jour. En 1991, une seule usine était en opération, en 1992, trois autres ont été inaugurées et en 1993, deux autres ont vu le jour (5). Dans l'ensemble du Canada, le nombre d'usines de désencrage est passé d'une, en 1988, à 16 en 1993, ce qui a porté la capacité totale de production de papier journal recyclé à quatre millions de tonnes par année. C'est près de 40% de toute la production canadienne de papier journal qui contient des fibres recyclées, comparativement à 3% en 1988 (6). Cette hausse est justifiable, si l'on considère que plusieurs états américains exigent un contenu minimal de 40% en fibres recyclées dans le papier journal qu'utilisent les imprimeurs américains.

## 1.2 ÉVOLUTION DU DÉSENCRAGE

Le papier imprimé doit subir un traitement de désencrage afin d'obtenir une fibre apte à rencontrer les normes du papier qui sera fabriqué à partir de cette fibre. Le désencrage est un procédé complexe où les percées techniques au début des années 90 ont été fréquentes. La technologie du désencrage consiste en des équipements individuels, des systèmes techniques et chimiques combinés efficacement afin de former un système complet. L'utilisation de cette technologie a pour but d'obtenir une pâte ne contenant pas de particules d'encre et qui peut servir de remplacement à la pâte vierge.

L'objectif principal du désencrage est donc de réduire la quantité d'encre présente dans la pâte et d'atteindre un niveau de blancheur et de propreté maximum. Le désencrage de la pâte est essentiellement un procédé de nettoyage dans lequel l'encre est considérée comme la saleté. On utilise des produits chimiques combinés avec de l'énergie mécanique pour déloger les particules d'encre des fibres et les disperser dans le milieu aqueux (7).

## 1.3 L'UTILISATION DES ENZYMES

L'utilisation de procédés en accord avec l'environnement est devenue de plus en plus populaire dans l'industrie des pâtes et papiers et par conséquent, les procédés biotechnologiques font l'objet de travaux de recherche. L'application

d'enzyme pour la mise en pâte et le blanchiment est une des sphères de recherche qui a évolué au cours de deux dernières décennies et actuellement pour des applications précises, la technologie enzymatique dans les usines est utilisée. Pour l'utilisation d'enzymes dans le domaine des pâtes et papiers, on doit se reporter au milieu des années 70 où des chercheurs ont appliqué des enzymes sur des copeaux pour produire avec succès une pâte dite biologique (8). Au début des années 80, des essais de blanchiment d'une pâte chimique avec une étape enzymatique dans la séquence a été effectuée (9), ainsi que le traitement des eaux usées (10). D'autres chercheurs ont également tenté de modifier ou d'améliorer les qualités physiques de la pâte désencrée en utilisant des enzymes (6,11)

Dans le milieu des années 80, plusieurs brevets (12-15) ont été octroyé concernant l'utilisation des enzymes dans les procédés de désencrage. Dans la majorité des travaux, les traitements enzymatiques ont été effectués lors de la trituration en milieu alcalin. Nomura (12) a montré que le traitement du papier rebut avec des cellulases alcalines augmente l'efficacité de désencrage lorsque les enzymes sont ajoutées avec les agents alcalins conventionnels de désencrage (hydroxyde de sodium, silicate). Takada et al. (13) ont obtenu des résultats similaires en utilisant des cellulases alcalines extraites de l'intestin d'un mollusque vivant. Urushiba (14) et Hagiwara (15) ont démontré que la présence d'enzyme comme la cellulase permet d'accroître l'efficacité du désencrage d'un mélange de papiers imprimés à l'encre offset noir et de couleur.

Au début des années 90, plusieurs équipes, aux États-Unis et en Asie surtout, ont concentré leurs efforts sur la compréhension de l'action enzymatique. La majorité des travaux ont été effectuée avec des cellulases, des hémicellulases ou un mélange des deux enzymes. Les travaux ont porté sur différents types de papiers. Les enzymes sont utilisées soit lors d'un pré-trempage et/ou lors de la trituration en remplacement des produits chimiques, ou bien lors d'une étape spécifique. La température, le pH, l'activité enzymatique, le temps de réaction, la concentration de la pâte sont les principaux facteurs qui influencent l'efficacité de l'enzyme. Le facteur mécanique, c'est à dire le niveau de frottement entre les fibres, est pour certains chercheurs un paramètre fort important pour un meilleur

décrochage de l'encre (16) tandis que des études montrent le contraire (17). Cependant, il en ressort en général de ces diverses études que l'efficacité du désencrage est limitée principalement par le pH de la réaction lorsque ce sont des cellulases ou des hémicellulases qui sont utilisées. Un autre phénomène qui a été également observé, est le fractionnement des particules d'encre. Celui-ci à pour conséquence de diminuer le niveau de blancheur de la pâte. Aucune explication n'a pu être fournit jusqu'à maintenant.

Dans le cadre de ce projet, nos travaux ont porté sur l'application d'enzymes sur deux substrats différents : le papier journal et le papier pour photocopieur. Pour déterminer l'efficacité des enzymes, nous avons évalué uniquement les propriétés optiques du papier. Les objectifs de l'étude étaient de déterminer les conditions optimales d'application des enzymes et tenter d'élucider les différents mécanismes réactionnels impliqués lors du désencrage enzymatique. En utilisant les propriétés optiques et le fractionnement des particules d'encre, nous espérons obtenir une meilleure compréhension du désencrage enzymatique. Pour évaluer l'effet de la lignine sur l'efficacité des enzymes à décrocher l'encre, nous avons utilisé du papier journal et du papier à impression xérographique. Le papier journal utilisé est composé majoritairement de pâte thermomécanique, donc avec une forte proportion de lignine encore présente sur la fibre. Le papier à impression xérographique est par contre, composé principalement de pâte kraft, une pâte à très faible teneur en lignine.

Dans le prochain chapitre, nous discuterons de l'aspect théorique du désencrage. Les opérations fondamentales du désencrage seront expliquées ainsi que les produits chimiques utilisés et les problèmes courants du désencrage conventionnel. En deuxième partie de ce chapitre, nous aborderons le désencrage enzymatique en utilisant une revue de la littérature. Nous discuterons entre autre des enzymes utilisés ainsi que des mécanismes qui régissent les réactions enzymatiques sur la fibres. La méthodologie expérimentale utilisée sera décrite dans le chapitre III. Les résultats et la discussion seront présentés dans le chapitre IV.

## CHAPITRE II

### PROBLÉMATIQUE ET REVUE DE LA LITTÉRATURE

#### 2.1 LE DÉSENCRAGE CONVENTIONNEL

La plupart des usines de désencrage actuellement en opération ont recours à des techniques relativement semblables. On dénombre six étapes du désencrage ; la mise en pâte, le tamisage, le nettoyage, le lavage et/ou la flottation, la dispersion, et le blanchiment si nécessaire. Dépendant du type de pâte à désencre, il y a deux principaux procédés actuellement utilisés dans le monde, le lavage et la flottation. Le procédé de lavage qui est surtout utilisé en Amérique du Nord, a été le premier à s'implanter industriellement. Le procédé par flottation, lui, est présentement le plus répandu, surtout en Europe et en Asie (6).

Pour les deux procédés, les opérations primaires sont les mêmes. On utilise premièrement l'énergie mécanique, lors de la trituration, pour remettre le papier sous forme de pâte. Lors de cette étape, le papier est normalement traité avec de l'hydroxyde de sodium, du silicate de sodium, du peroxyde d'hydrogène et un agent stabilisateur afin de décrocher l'encre du papier. Le milieu présente alors un pH de 10 ou supérieur et une température d'environ 40 °C (18). Dans cet environnement, la structure du papier se dénature ce qui résulte en un mouillage rapide, un gonflement des fibres et la diminution des liens entre les fibres et l'encre (19). On retrouve donc les particules d'encre dans la suspension de pâte.

Lors du désencrage avec lavage, un dispersant est ajouté. Celui-ci contient habituellement un solvant pour aider à la dissolution du liant résinique contenu dans l'encre. Le lavage est un procédé qui par alternance d'opérations de dilution et d'épaississement de la pâte permet d'obtenir une pâte propre. Le procédé utilise de forte quantité d'eau. Le processus s'est développé à partir du fait qu'il y a une différence marquée entre la longueur des fibres et la dimension des particules d'encre. À l'étape de l'épaississement, les fibres sont retenues dans le tamis alors que les particules d'encre sont entraînées dans l'eau de lavage.

Le principe du procédé de flottation repose sur la séparation des matériaux à caractère hydrophobe et hydrophylique. Le caractère hydrophobe des encres permet à celles-ci de s'attacher aux bulles de gaz introduites dans la suspension et d'être évacués en surface. L'opération s'effectue en trois étapes ; l'aération, le mélange homogène de la suspension et la séparation. Le dispersant utilisé dans le lavage est remplacé par un collecteur d'encre pour favoriser la séparation de l'encre de la suspension de fibres et l'agglomération de celle-ci.

Les principales étapes de préparation du papier à désencre varient pour une usine selon le type de papier à désencre. Dans les usines qui produisent du papier journal à partir de la pâte désencree, on utilise une proportion de 70 % vieux papiers journaux et 30 % magazines. Dans les usines de papier tissu, on utilise des mélanges de vieux papiers de bureau, vieilles revues de papiers couchés et autres. Pour les usines de cartons, on utilise principalement du vieux carton.

La majeure partie du papier recyclé est le papier journal dû à son caractère quotidien. On mentionne que 37,5 % du quatre millions de tonnes recyclé au Canada en 1994 était du papier journal (20). La majorité des journaux sont imprimés à partir du procédé offset.

Ces dernières années, une hausse du recyclage des papiers de bureau (OMG) a été enregistrée. Celle-ci est causée par la qualité de la fibre à recycler et une exigence de plus en plus grande en ce qui à trait à la qualité de la pâte désencree. Par contre, ces papiers de bureau sont difficiles à désencre avec les procédés conventionnels. Les papiers à impression xérographique, par exemple, lorsqu'ils sont désencreés, montrent de grosses particules d'encre ou de pigments qui sont plus difficiles à retirer de la suspension fibreuse.

Présentement, les procédés conventionnels de désencreage conviennent aux besoins de l'industrie. L'apparition de nouvelles technologies d'impression ou l'augmentation des encres à base d'eau demandera une modification des procédés existants. Cette modification des systèmes se fera du point de vue chimique plutôt que mécanique.

## 2.1.1 Caractérisation des vieux papiers

Lors de la production de papier, dépendamment de la qualité du produit final désiré, le pourcentage de papier recyclé varie et peut atteindre parfois 100 %. À titre d'exemple, lorsqu'on produit du papier tissu fabriqué à partir de fibres recyclées, on utilise un mélange de vieux papiers de bureau, de vieux magazines et de "white ledger".

### 2.1.1.1 Papier journal à impression offset

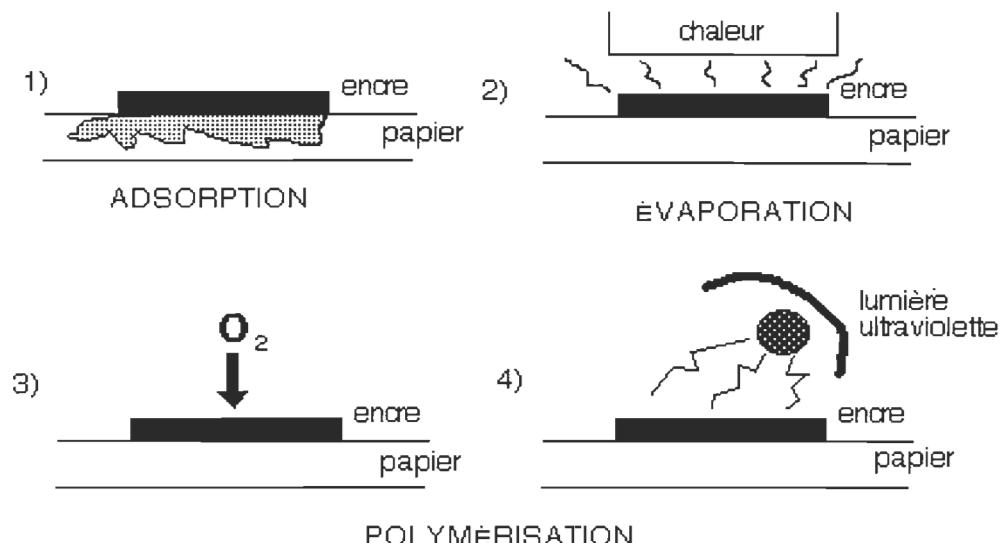
Comme mentionné plutôt, la majorité des journaux sont imprimés à partir du procédé offset. Ils contiennent environ 1,5 % d'encre. Les encres offset sont formulées pour l'impression sur surfaces planes. Elles se composent d'un véhicule, d'un pigment et d'un vernis. Elles sont basées sur le principe que l'huile et l'eau ne se mélangent pas. En général, les encres offset sont très visqueuses et contiennent une forte proportion de pigments comparativement aux autres types d'encre. Elles se lient aux fibres par des liants constitués de résines et d'huiles. Le tableau 2.1 montre la formulation d'une encre offset.

**TABLEAU 2.1 Composition d'une encre offset (21)**

Matière première	% en poids
Noir de carbone	10-20
Vernis résinique	10-50
Huile minérale	20-80

L'encre sèche par pénétration dans le papier, sans apport de chaleur ou avec passage dans un sécheur à gaz ou à air chaud. Avec le temps, l'encre polymérise et devient plus difficile à décrocher avec les procédés de désencrement conventionnels. La figure 2.1 illustre les quatre mécanismes de fixation de l'encre les plus utilisés (22). À l'étape 1, nous assistons à l'adsorption de l'encre dans le papier. L'étape 2 consiste à l'évaporation du véhicule utilisé avec une source de chaleur pour accélérer le séchage de l'encre. La présence d'air (étape 3) et

l'action des rayons ultraviolets (étape 4) occasionne la polymérisation de l'encre et par conséquent accroît son adhérence au papier et plus difficile à décrocher.



**FIGURE 2.1 Mécanismes de fixation de l'encre (22)**

### 2.1.1.2 Papier à impression xérographique

Le procédé d'impression pour photocopieur utilise un cylindre photoconductif chargé électriquement par à une couronne à haut voltage. Une propriété importante de la surface du cylindre est qu'elle maintiendra sa charge positive dans le noir et par la suite l'exposition à la lumière dissipera les charges. Lorsque la lumière de la surface non imprimée du document atteindra le cylindre, une image chargée sera formée et l'encre sèche chargée négativement sera attirée par cette image.

Le papier vierge entre dans le photocopieur, une charge est appliquée au dos du papier par la décharge de la couronne, l'image est par la suite transférer sous forme de pigments du cylindre au papier. La dernière étape implique l'attachement permanent des particules d'encre sur le papier. Ceci est possible en appliquant de la chaleur et une pression élevée. L'encre est composée de styrène, d'un polymère d'acrylate de butyle, de noir de carbone (5-10 %) et d'additifs afin de prévenir le plaquage et le contrôle des charges (23).

## 2.1.2 Opérations fondamentales du désencrage

### 2.1.2.1 Trituration

La trituration ou remise en pâte est l'étape cruciale du désencrage. C'est dans cette partie du procédé que la particule d'encre est décrochée de la fibre. Le décrochage de l'encre s'effectue à un pH alcalin et la température se situe environ entre 30 et 60 °C.

On utilise un trituateur où les effets de l'énergie mécanique, de la chaleur et des produits chimiques sont combinés pour réussir à décrocher l'encre du papier. L'emploi de réactifs permet de détruire les liants de l'encre et de faciliter le gonflement des fibres tout en n'apporte pas de changement dimensionnel aux particules d'encre qui demeurent liées aux fibres. Ce gonflement produit une force de cisaillement à l'interface fibre-encre. Ces facteurs conjugués à la friction entre les fibres et aux forces hydrodynamiques provoquées lors d'une forte agitation, causent le détachement de l'encre (22). La figure 2.2 illustre le décrochage de l'encre.

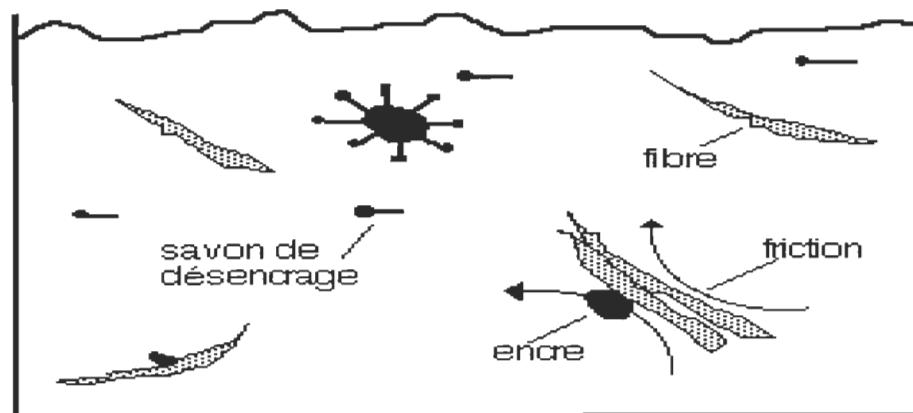


FIGURE 2.2 Le décrochage de l'encre (22)

### 2.1.2.2 Flottation

Les techniques de désencrage développées industriellement (lavage flottation) se distinguent essentiellement par le mode d'élimination de l'encre. Le système par lavage n'est pas limité aux particules d'encre dispersées, mais il agit aussi sur

les fines et les charges contenues dans la pâte de vieux papiers, ce qui explique les rendements nettement plus faibles du lavage par rapport à la flottation (24). La flottation n'est pas une technologie nouvelle, mais dérivée du traitement des minéraux, c'est un procédé chimico-mécanique impliquant la flottation sélective des particules d'encre décrochées des fibres. La flottation peut éliminer les particules d'une taille variant entre 10 et 100  $\mu\text{m}$  (figure 2.3). Ce procédé fonctionne d'après le principe d'affinité ou répulsion entre les surfaces des éléments qui sont en jeu. Les raisons principales pour lesquelles la flottation est actuellement préférée aux autres techniques sont que l'encre peut être éliminée en très grande majorité et que le volume d'eau utilisé est faible comparativement au lavage, il représente une consommation de 20  $\text{m}^3/\text{tonne d'eau fraîche}$ .

Un facteur qui favorise également la flottation est le rendement, pour un papier journal les pertes de fibres sont inférieures à 10 %, comparativement à 15-20 % pour le lavage (23). Les particules d'encre, avant la flottation, doivent présenter un caractère hydrophobe pour être éliminées au cours de l'opération, pour ce faire, on utilise un agent collecteur, qui en pratique est un savon d'acide gras. Il est adsorbé par sa partie hydrophobe à la surface de la particule d'encre et que sa partie hydrophile permet de maintenir les particules en suspension. La formation de savon de calcium redonne à la particule un caractère hydrophobe; elles peuvent alors être retirées de la suspension sous forme de mousse, après fixation sur des bulles d'air finement réparties.

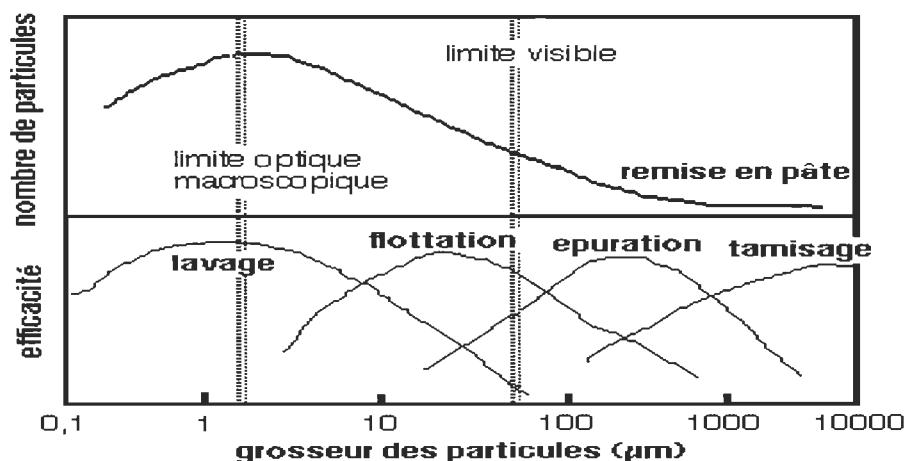


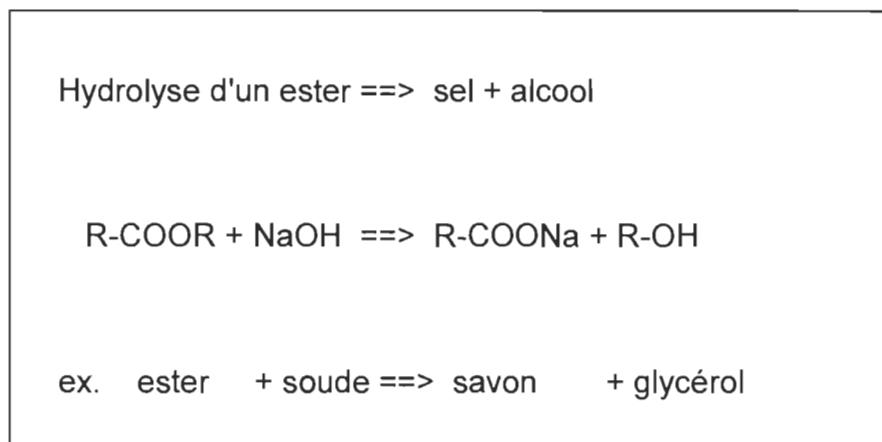
FIGURE 2.3 Efficacité des méthodes de désencreage (23)

### 2.1.3 Produits chimiques utilisés

Dans une installation de désencrage, la chimie de surface est impliquée dans presque toutes les étapes du procédé. Les produits chimiques ajoutés habituellement dans le tritrateur sont: la soude, le silicate de sodium, le peroxyde, des agents complexants, des détergents tensio-actifs.

#### a) Hydroxyde de sodium (NaOH)

L'alcalinité créée par l'hydroxyde de sodium conduit au gonflement des fibres et à l'ouverture des fibrilles. La figure 2.4 montre l'attaque chimique des liants des encres favorisant le décrochage de l'encre et sa fragmentation (25).



**FIGURE 2.4 Saponification du liant des encres (25)**

La quantité d'hydroxyde de sodium doit être déterminée judicieusement sinon il entraîne un jaunissement de la pâte. C'est au tritrateur que l'hydroxyde de sodium est ajouté. Le pH se situe alors entre 10 et 11.

#### b) Peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde aide au décrochage de l'encre (26) et empêche le jaunissement des pâtes mécaniques en milieu alcalin. Il permet également d'améliorer le degré de blancheur. Des quantités de peroxyde de l'ordre de 0,2 à 1 % par rapport à la pâte sèche sont couramment utilisées au tritrateur.

### **c) Silicate de sodium**

Le silicate de sodium est une source d'alcali et joue également le rôle d'un tampon. Les autres fonctions du silicate sont (26,27):

- de stabiliser le peroxyde
- de disperser et d'émulsifier le liant des encres
- de favoriser le passage en suspension des particules

Le silicate peut aussi quelquefois avoir des effets néfastes sur la machine à papier (28), il réagit avec le calcium et le magnésium pour former des sels insolubles, il peut ainsi intervenir dans la formation de certains dépôts (29). Le silicate tend à augmenter la consommation de l'alun et affecte la rétention des charges et des pigments (30).

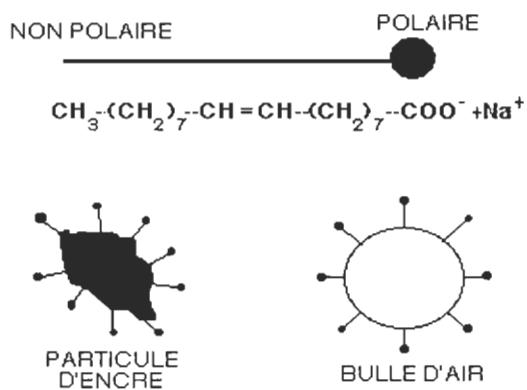
### **d) Chlorure de calcium**

Le chlorure de calcium est ajouté avant la flottation lorsque des acides gras sont utilisés comme surfactant. La présence de chlorure de calcium n'est pas nécessaire si des détergents synthétiques sont utilisés. Le chlorure de calcium fournit une dureté additionnelle à l'eau qui transforme le caractère des micelles d'encre hydrophile en hydrophobe (31). L'excès de savon se fixe (en solution dans la cellule de flottation) sur les bulles d'air permettant la création des sites actifs pour l'adsorption des particules d'encre (32). Une dureté de 150 à 200 ppm de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) est généralement utilisé lors de la flottation (33, 34). Une trop grande charge de chlorure de calcium peut entraîner des problèmes de dépôts sur la machine.

### **e) Surfactants**

Les surfactants ont pour fonction de diminuer la tension de surface de l'eau et de faciliter le mouillage des vieux papiers. Ils réduisent la liaison entre l'encre et la fibre (35). Ils ont une fonction de dispersion de l'encre au tritrateur et de collecteur à la flottation. Par exemple, l'acide oléique déstabilise la dispersion de l'encre et permet aux particules d'encre de s'attacher aux bulles d'air dans la

cellule de flottation et d'être éliminées à la surface. Ce savon d'acide gras a aussi les caractéristiques d'un agent moussant. La quantité d'acide oléique qui n'a pas réagi avec les ions calcium forme la mousse qui contient les particules d'encre. Le surfactant présentera une partie polaire et une partie non polaire. En milieux aqueux, la partie non polaire est adsorbée par les substances hydrophobes, alors que l'autre partie est dirigée vers l'extérieur soit l'eau (36). L'extrémité non polaire (hydrophobe) se compose d'une chaîne de carbone de longueur variable. Cette longueur a une influence très importante sur le mécanisme de la flottation. L'extrémité polaire consiste en un agrégat de deux ou plusieurs atomes liés, qui créent un moment dipolaire permanent. La présence de ce dipôle confère à cette extrémité son caractère polaire (37). La figure 2.5 donne l'exemple de l'oléate de sodium, un surfactant, et de son adsorption par les particules d'encre et les bulles d'air (22).



**FIGURE 2.5** Adsorption de l'oléate de sodium sur une bulle d'air et une particule d'encre (22)

#### 2.1.4. Inconvénients du désencrage par flottation

Le procédé de désencrage du papier comporte certains problèmes. Le papier journal âgé est plus difficile à désencrez que le papier journal récent. Le niveau de blancheur est également moins élevé avec l'augmentation de l'âge du papier (38). Cette réduction de la blancheur est attribuable à la fixation de l'encre sur le papier, avec le temps l'encre adhère mieux au papier par suite de la polymérisation de celle-ci (19). Elle devient donc plus difficile à retirer des fibres avec les procédés

de désencrage conventionnels. La pâte avec l'âge subit un jaunissement causé par les radiations UV, la chaleur et les produits chimiques.

L'amélioration des procédés d'impression et plus particulièrement de la technologie de la photocopie a fait naître plusieurs problèmes pour le désencrage conventionnel. Il devient de plus en plus difficile de désencler le papier qui est couché ou bien imprimé avec les procédés sans contact tel que les ultraviolets, le procédé xerox, le laser ou le jet d'encre. Les encres utilisées dans ces procédés contiennent des résines polymérisées qui lient fortement les particules d'encre à la surface des fibres et il devient très difficile de déloger entièrement l'encre lors de l'étape de la mise en pâte avec les produits chimiques conventionnels. Un excès de chaleur et d'énergie mécanique est alors nécessaire afin d'obtenir un résultat acceptable.

Un autre problème technique pour ces types de procédé d'impression qui survient lors du procédé de désencrage du papier journal âgé par flottation est l'emprisonnement des petites particules d'encre dans le matelas fibreux à proximité des fibrilles. Ces particules deviennent pratiquement impossibles à déloger des fibres avec les procédés de flottation et/ou de lavage (7).

En ce qui concerne la flottation, les surfactants utilisés se présentent sous forme de sels de sodium ou potassium constitués de longues chaînes d'acides gras. On retrouve, par exemple, des alkyles phénols polyoxyéthylenés, des alkylphénolethoxylés, etc. L'utilisation de ces produits cause un excès de mousse dans la pâte et crée des problèmes subséquents dans le procédé de fabrication du papier. Un désavantage majeur de la flottation qui utilise un acide gras comme surfactant est le problème de poix ou de dépôt de calcium dans le procédé (7).

Quelques-uns des surfactants sont résistants à la biodégradation ainsi lors du traitement de l'effluent, ils causent des problèmes environnementaux. Un excès de surfactant peut aussi nuire à certaines étapes de la formation de la feuille en milieu acide; créer des interférences dans les opérations d'encollage et occasionner de la corrosion entre autre (39, 40).

## 2.2 LE DÉSENCRAGE ENZYMATIQUE

### 2.2.1 Revue de la littérature

Les meilleurs procédés actuels de désencrage éliminent environ la moitié de l'encre de la suspension de pâte (41). Ce taux aura tendance à diminuer au cours des prochaines années car la quantité de papiers à impression sans contact augmente. De plus, l'impression couleur via le procédé offset de lithographie est en expansion en Amérique du Nord à un taux de 25 % (18), et les encres utilisées dans ce procédé sont également très difficiles à détacher des fibres. Ainsi, le décrochage de l'encre demeurera l'obstacle technique majeur d'une utilisation accrue du papier recyclé. Le décrochage de l'encre par voie enzymatique peut devenir un moyen de rencontrer les exigences présentes.

Les enzymes sur le marché actuellement sont des cellulases, elles sont disponibles en grand volume et à des prix plus abordables que dans le passé (42). Les enzymes n'ont pas été utilisées pour le désencrage commercial mais des essais pilotes en laboratoire et en usine ont été réalisés. Les résultats semblent prometteurs, les traitements enzymatiques montrent une surface encrée résiduelle équivalente à celle obtenue avec les traitements chimiques.

Dans les premières expériences utilisant des enzymes (39, 40, 43), il a été montré que le papier journal pouvait être désencré avec des cellulases provenant du champignon *Trichoderma reesei*. Les résultats obtenus ont montré que l'augmentation du pH de 4,7 à 8,0 diminue l'activité enzymatique et réduit le niveau de blancheur de la pâte désencrée. De plus, un pré-trempe avec enzymes avant la trituration s'avère bénéfique; un temps maximum de rétention de 10 minutes accroît le niveau de blancheur et la résistance physique. Par contre plus le temps de pré-trempe augmente plus la blancheur diminue, ce phénomène est dû au fractionnement des particules d'encre.

Paik et Park (44) ont utilisé des cellulases de *Trichoderma viride* et des hémicellulases du champignon *Aspergillus niger*, ils ont montré que le niveau de blancheur augmente avec le dosage et avec le temps de réaction. Le pré-trempe avec un enzyme avant la trituration est bénéfique, par contre, un temps

de rétention trop long réduit la taille des particules d'encre et par conséquent affecte l'efficacité de la flottation et diminue la blancheur. Les gains les plus élevés de blancheur ont été obtenus grâce à un mélange de cellulases et d'hémicellulases.

Le désencrage à pH acide à l'aide de cellulases et d'hémicellulases a été étudié par Prasad et ses coll. (18-19) sur du papier journal à impression typographique et à impression offset de couleur. Toutes les opérations se sont déroulées à pH de 5,5. Les augmentations de blancheur les plus marquées pour le papier à impression typographique ont été obtenues grâce à une préparation de xylanases, mais la quantité d'encre résiduelle la moins élevée a été obtenue avec des préparations de cellulases.

Pour ce qui est du papier à impression offset de couleur, les niveaux de blancheur les plus élevées ont été le résultat d'un mélange de cellulases et d'hémicellulases. Cependant, à partir de cette même préparation on obtient une surface encrée résiduelle la plus élevée. Ce qui tend à démontrer la faible corrélation entre la blancheur et la surface encrée résiduelle.

Le phénomène de fractionnement de la taille des particules d'encre est nébuleux. Indépendamment du type d'encre ou du procédé d'impression, le traitement enzymatique tend à réduire la taille des particules d'encre. Par exemple, la réduction de la taille varie avec le temps de trituration en présence de cellulase pour du papier journal; la totalité des réductions de taille est supérieure à celles obtenues lors du désencrage conventionnel (40). D'autres travaux (19, 45) ont montré des réductions de taille des particules d'encre de 16 à 37 % dépendamment du type d'encre. Les auteurs expliquent difficilement ce phénomène.

Dernièrement, Xia et col. (46) ont étudié le désencrage enzymatique en milieu acide en présence de surfactant sur du papier journal âgé et un mélange de papier journal et de magazine. Dans ces conditions, le jaunissement alcalin de la pâte n'a pas lieu. Un second objectif de l'étude visait à explorer le rôle des protéines et des

additifs présents dans la solution enzymatique pour le fractionnement des particules d'encre.

L'étude de Ow et Eom (39) a montré que des cellulases pouvaient être efficace en milieu alcalin en ce qui a trait au gonflement des fibres lors de la trituration.

Dans un désencrage de papier journal âgé, les cellulases diminuent le niveau de blancheur quelles que soient les charges appliquées (0,5 et 40 U de cmcases/g). Malgré que les procédures de désencrage soient différentes pour ces études, la baisse de blancheur serait attribuable à la faible taille des particules d'encre produite lorsqu'on utilise de forte concentrations d'enzymes. Selon Xia et al., cette diminution de la taille des particules ne serait pas attribuable à la dispersion de l'encre par les protéines et les surfactants présents dans la solution enzymatique tel qu'avancé par Ow et Eom (40).

Une des hypothèses émises pour cette diminution du niveau de blancheur est une hydrolyse de la cellulose et des hémicelluloses qui retiennent les particules d'encre. Une seconde explication serait que l'accroissement des fines particules d'encre est dû aux forces de cisaillement appliquées sur la pâte (40). L'étude précise que lorsqu'une concentration élevée de cellulases est utilisée, moins de temps est nécessaire pour la trituration complète. La pâte subit un gonflement avec le temps, elle subira donc plus de force de cisaillement à la même vitesse de trituration. Conséquemment, les particules d'encre mises en suspension plus rapidement seront soumises à des forces de cisaillement plus élevé, ce qui résultera en de fines particules d'encre. Les résultats de Putz (47) confirme ce phénomène de force de cisaillement avec une forte concentration enzymatique.

Le désencrage enzymatique tend à être plus efficace que le procédé conventionnel avec les papiers âgés à impression sans contact. Une étude (48) rapporte avoir obtenu une efficacité d'enlèvement de l'encre, avec les enzymes, supérieure après la flottation et un lavage. La combinaison des produits chimiques et d'enzymes n'augmenterait pas l'efficacité. Lors d'une étude plus récente (49), les mêmes chercheurs ont montré que des préparations enzymatiques commerciales avec une activité cellulase étaient aussi efficace. Prasad (50) a

montré qu'un traitement avec uniquement des cellulases alcalines pouvait améliorer significativement le niveau de blancheur du papier photocopie. Il a également rapporté que la surface encrée résiduelle a été réduite de 94 %.

### 2.2.2 Mécanisme d'action des enzymes

Les enzymes sont des protéines sécrétées par des organismes afin de catalyser des réactions dont les produits seront directement assimilables. Il s'agit de molécules complexes résultants d'enchaînement d'acides aminés divers et capable de par leur complexité de ne s'associer qu'à des molécules répondant à leur propre structure (51).

Les enzymes sont spécifiques, les ligninases transforment la lignine en molécules moins complexes alors que les cellulases peuvent modifier la cellulose en molécules de glucose. Les ligninases n'ont aucun effet sur la cellulose.

La température et le pH sont des facteurs très importants. S'il y a une forte variation soit du pH ou de la température, il se produit une dénaturation de l'enzyme et devient inutilisable pour la catalyse.

Les enzymes utilisées commercialement proviennent de champignons ou de bactéries. Quelques organismes relâchent les enzymes dans la phase liquide disponible, alors que d'autres doivent être traitées pour rompre les cellules afin d'obtenir le produit (52). La solution enzymatique résultante est standardisée pour son activité. Les sections suivantes décrivent l'action des enzymes sur la cellulose et les hémicelluloses afin de tenter de mieux comprendre les mécanismes qui régissent le décrochage des particules d'encre

#### a) *Cellulases*

L'hydrolyse de la cellulose par les cellulases se divise en trois étapes. Les trois types de cellulases impliquées sont l'endo-1,4- $\beta$ -glucanase, l'exo-1,4- $\beta$ -glucanase, et le 1,4- $\beta$ -glucosidase (figure 2.6).

Les endocellulases hydrolysent la cellulose amorphe (figure 2.6 b) et solubilisent les dérivés en catalysant la séparation des liens internes  $\beta$ -1,4-glucosidiques sur la

molécule de cellulose. Les produits de la réaction sont du glucose, de la cellobiose et d'autres oligomères. Par contre, les exocellulases hydrolysent les extrémités non-réductrices de la molécule de cellulose et créent des unités de glucose et de cellobiose (figures 2.6 c,d). En ce qui concerne, les glucosidases, ils dégradent la cellobiose et les autres oligomères en monomères de glucose (figure 2.6 e) (52, 53).

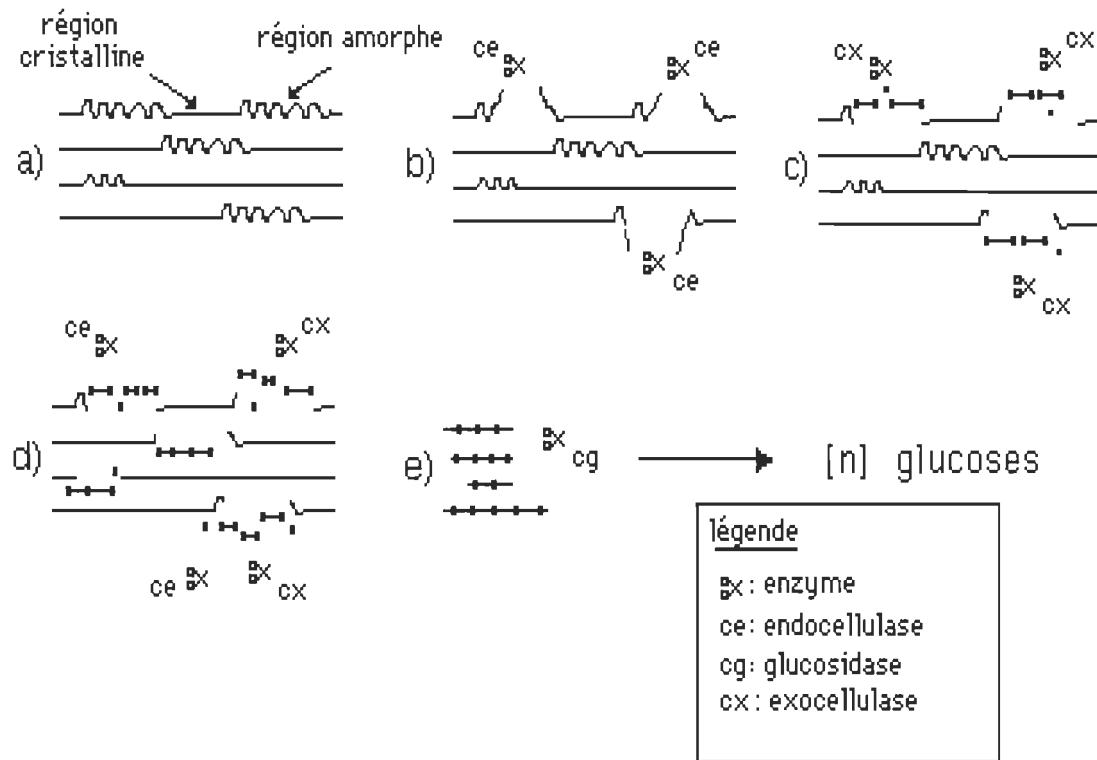


FIGURE 2.6 Mécanisme d'action des cellulases (52, 53)

### b) Hemicellulases

Les molécules d'hémicelluloses sont plus complexe que la cellulose, ce sont des polysaccharides comme la cellulose mais dont le degré de polymérisation est plus faible et dont les chaînes moléculaires ne sont pas linéaires. Ces polymères sont plus solubles que la cellulose dans les solutions alcalines. Contrairement à la cellulose, un hémicellulose est composé de plusieurs sucres (glucose, mannose, xylose, arabinose etc.), le xylose est par contre en majorité. Des mannanes, des galactanes, des xylanes sont donc présent dans la pâte. Pour obtenir, par dégradation, des monomères de cette molécule, une série d'enzyme est

nécessaire. Les enzymes nécessaires à cette dégradation sélective sont principalement l'endo-1,4- $\beta$ -xylanase, la 1,4- $\beta$ -xylosidase, la  $\alpha$ -glucuronidase, la  $\alpha$ -L-arabinofuranosidase, et l'acétylxylanestérase (52).

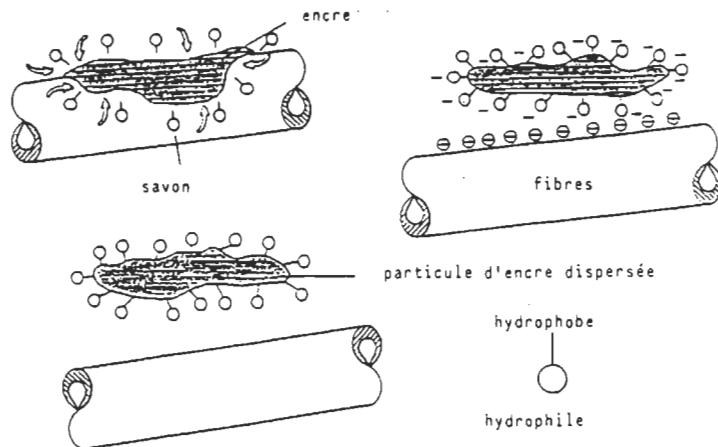
### ***Hypothèses du décrochage de l'encre***

Le décrochage s'effectue à la première phase du procédé lors de la mise en pâte dans le trituateur. Il est le résultat d'une action mécanique dans le trituateur et d'une action chimique. La désintégration individualise les composants de l'imprimé (fibres et encre), qui diffèrent par leurs caractéristiques géométriques (longueur), physiques (densité) ou physico-chimiques (mouillabilité) (54). Les paramètres influençant le décrochage de l'encre sont :

- la composition et le séchage de l'encre
- la température
- l'action mécanique
- la consistance
- le temps d'entreposage des vieux papiers
- la surface du support

Pour obtenir un bon décrochage de l'encre, la trituration nécessite un milieu alcalin. La soude donne le pH désiré et provoque le gonflement des fibres, les rendant perméables à la solution de désenclage. Cet effet, en liaison avec l'action mécanique de la trituration, favorise le détachement de l'encre. Il n'existe pas encore de modèle définitif des mécanismes de réactions se produisant lors de la séparation des encres. Un modèle repose sur le fait qu'en milieu alcalin, la charge électrostatique des particules d'encre et des fibres est fortement accrue au défibrage par suite de la présence d'ions OH<sup>-</sup>.

Les forces de répulsion qui en résultent conduisent à un relâchement des liaisons encre-fibre (figure 2.7). Ce phénomène est renforcé, par l'addition des agents tensio-actifs et du savon dans le cas de la flottation, ou par les tensio-actifs non ioniques dans le cas du lavage. L'agent tensio-actif (acide oléique) est adsorbé à la surface des fibres et des particules d'encre; les forces de cisaillements agissant dans le trituateur entraînent le décrochage final de l'encre.



**FIGURE 2.7 Modèle de mécanisme du décrochage de l'encre (54)**

Plusieurs travaux (38,39,42,43) ont démontré l'efficacité du désencrage avec des enzymes mais très peu ont caractérisé le phénomène de décrochage des particules d'encre grâce aux enzymes. Zeyer et al. (55), entre autres, ont utilisé du coton et de la rayonne plutôt que des fibres de bois afin de mieux cerner la problématique. De plus, les étapes de trituration et de nettoyage ont été supprimées pour éviter leur influence sur le décrochage des particules d'encre. Suite à leurs résultats, ils ont proposé un modèle d'ouverture élastique, lequel permet l'accroissement de la surface de contact entre la fibre et la particule d'encre grâce aux forces de friction à la surface des fibres (fig. 2.8 -1). Cette action mécanique est suivie par la coupure des fibres mouillées (fig. 2.8 -2b et 3) par les enzymes.

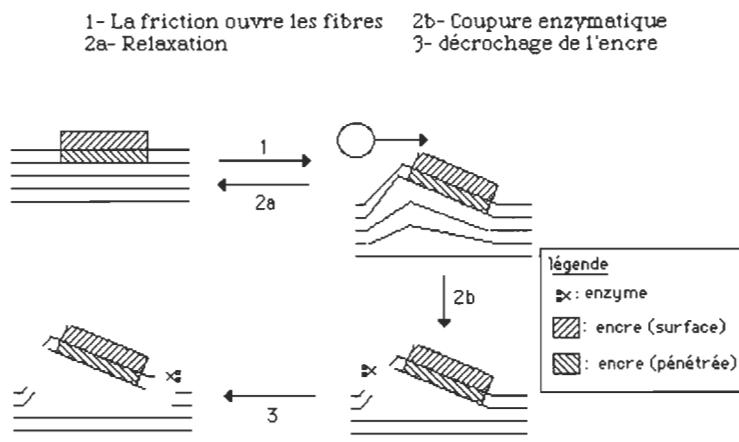


FIGURE 2.8 Modèle de désencrage enzymatique (56)

Les autres hypothèses émises pour expliquer le phénomène de décrochage des particules d'encre par les enzymes sont que:

Les enzymes hydrolysent partiellement les molécules de cellulose à la surface des fibres, ainsi elles affaiblissent les liens entre les fibres et les libèrent les unes des autres. Les particules d'encre seraient alors décrochées lors de l'étape de trituration où il y a séparation des fibres (40).

Le désencrage peut ne pas être causé par les enzymes mais par les additifs utilisés pour stabiliser la solution enzymatique. Cependant, des études ont démontré que les additifs et surfactants présents dans la solution enzymatique n'avaient aucun effet (46,49).

Il se peut que l'hydrolyse catalytique ne soit pas essentielle; les enzymes pourraient enlever l'encre sous des conditions non-optimales. Une faible quantité d'enzymes liée aux fibres permettrait de perturber la surface de façon suffisante à faire relâcher les particules d'encre lors de la trituration.

Une autre hypothèse avancée serait que les cellulases s'attaqueraient aux fibrilles de la surface des fibres, libérant ainsi les particules d'encre (7). Ce mécanisme de "peeling" est impliqué dans l'augmentation de l'indice d'égouttage de la pâte après un traitement enzymatique de la fibre secondaire (56). Cependant, les dosages enzymatiques ainsi que les temps de réaction semblent trop peu élevés pour causer une dégradation mesurable de la cellulose lors du désencrage.

Paik et al. (44) ont démontré que les hémicellulases facilitaient le décrochage des particules d'encre en brisant les liens des complexes lignine-hydrates de carbone en détachant la lignine de la surface des fibres. Les particules d'encre sont alors dispersées avec la lignine. Les travaux de Prasad et al. (19) ont montré que le traitement de la pâte avec des hémicellulases facilite le décrochage de l'encre du papier journal.

Le traitement enzymatique sur un papier à impression xérographique permet un enlèvement du matériel fibreux présent sur les particules d'encre, ce qui augmente le caractère hydrophobe de la particule d'encre et facilite son retrait de la suspension par flottation (49).

## CHAPITRE III

### MÉTHODOLOGIES EXPÉIMENTALES

#### 3.1 PAPIERS UTILISÉS

##### 3.1.1 Papier journal

Le papier journal utilisé pour les expérimentations provenait de l'imprimerie Trois-Rivières Offset. Des journaux de quartier fait de pâte thermomécanique (TMP) et à impression offset noir et de couleur. La première page de chaque journal était retirée afin de réduire la quantité de couleur dans le papier à désencre. Sachant qu'avec le temps, le papier a tendance à jaunir et que les encres deviennent plus difficiles à décrocher des fibres.

Pour notre étude, l'âge du papier journal se situait entre une semaine et un an. Dans le tableau 3.1, on retrouve les caractéristiques du papier journal non-imprimé.

**TABLEAU 3.1 Caractéristiques du papier journal**

<b>COMPOSITION</b>	100 % TMP
<b>GRAMMAGE</b>	60 g/m <sup>2</sup>
<b>HUMIDITÉ</b>	6 - 7 %
<b>BLANCHEUR</b>	56 - 57 % ISO

##### 3.1.2 Papier à impression xéographique

Le papier rebut xéographique nous a été fournit une compagnie de service de photocopie de Trois-Rivières. C'est un papier fabriqué en majeur partie de pâte kraft dont l'impression a été faite à partir des photocopieurs Xerox. L'encre est composée de styrène acrylate, de noir de carbone, d'additifs tel que du silicate et du stéarate de zinc.

Les deux types de papiers ont été déchirés manuellement en pièce d'environ 3 cm<sup>2</sup> de surface. Par la suite, un mélange des deux types de papiers a été effectué et conservé dans des sacs opaques dans une chambre à température et humidité contrôlées.

### 3.2 APPAREILS UTILISÉS

#### 3.2.1 Trituration

Trois types de trituateurs ont été utilisé dans la cadre de ce projet.

##### A) *Trituateur planétaire*

La quantité de papier utilisé pour la trituration est de 100 g sec. L'eau est chauffée à la température désirée et est ajoutée avec les produits chimiques sans période de trempage. L'ajustement de l'alcalinité de l'eau à un pH de 10 est effectué avec une solution de NaOH à 0,1N. Le trituateur planétaire se compose d'une pale et peut tourner à des vitesses variant de 300 rpm à 575 rpm. La consistance minimale atteinte est de 7% à sa révolution maximale. Le volume total du réservoir est de 3,5 litres et le temps de trituration principalement utilisé est de 30 minutes.

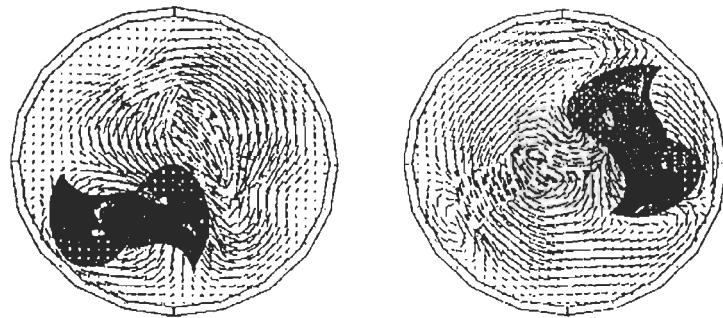
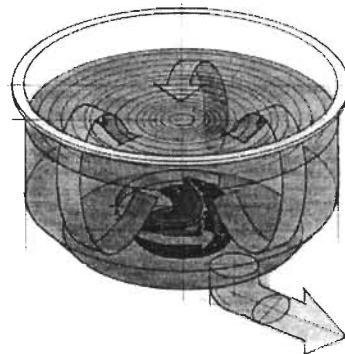


FIGURE 3.1 Trituration planétaire

##### B) *Trituration hélicoïdale Maelstrom*

Dans un système conventionnel de trituration, pour décrocher les encres des fibres, des forces de cisaillement fibres/fibres et fibres/paroi sont déployées par un rotor hélicoïdal.

Ce rotor introduit un mouvement harmonique pour défribiller la pâte et fragmenter les particules d'encre. La figure 3.2 illustre le mouvement de la pâte dans le trituateur hélicoïdal développé par le rotor.



**FIGURE 3.2 Trituration hélicoïdale**

Le trituateur de laboratoire Maelstrom (Adirondack Machine Corp.) utilisé est en acier inoxydable (304 S.S.), d'un volume de 8 litres et d'une capacité de 200 grammes pour une consistance de 7%.

### **C) Trituration hélicoïdale Paprican**

Le trituateur de laboratoire Paprican utilisé est en acier inoxydable (304 S.S.), d'un volume de 56 litres et d'une capacité de 800 grammes pour une consistance maximale de 10%. Une vitesse d'agitation de 700 rpm et un temps de trituration de 30 minutes ont été choisis. Aucun produit chimique, à part la solution de NaOH à 0,1N, n'est utilisé.

#### **3.2.2 Cellule de flottation**

Une cellule de flottation de laboratoire Leeds a été utilisée. La partie principale de la cellule est un réservoir carré de cinq litres en plexiglas (figure 3.3). Une extension inclinée amovible ajoute 1,5 litre au volume et sert de couvercle. Une série de chicanes triangulaires permet de contenir la turbulence dans la partie inférieure de la cellule alors qu'un agitateur à vitesse variable permet de modifier et de contrôler la turbulence dans la cellule (57).

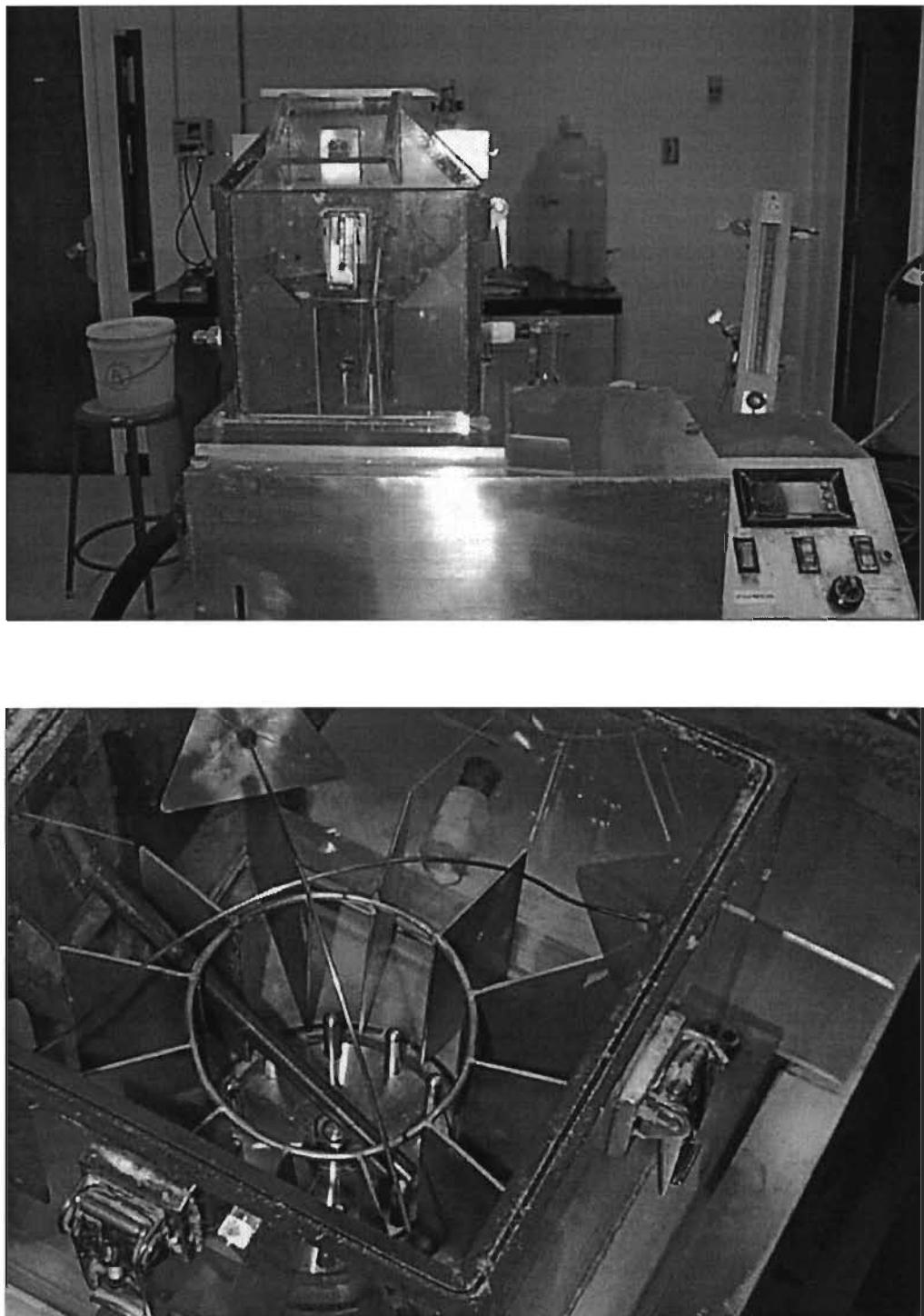


FIGURE 3.3 Cellule de flottation Leeds

### 3.2.3 Simulation du lavage en laboratoire

Un lavage dynamique (Dynamic Draining Jar) est utilisé à la suite de la trituration pour laver (figure 3.4) la pâte désencrée. L'appareil est de forme cylindrique dont la base est munie d'un tamis de 200 mesh et permet le lavage d'un maximum de 10 grammes de pâte sec par opération. Un agitateur introduit dans le cylindre permet l'agitation de la suspension. La consistance de la pâte dans l'appareil est de 1 % et on utilise un litre d'eau pour nettoyer la pâte.

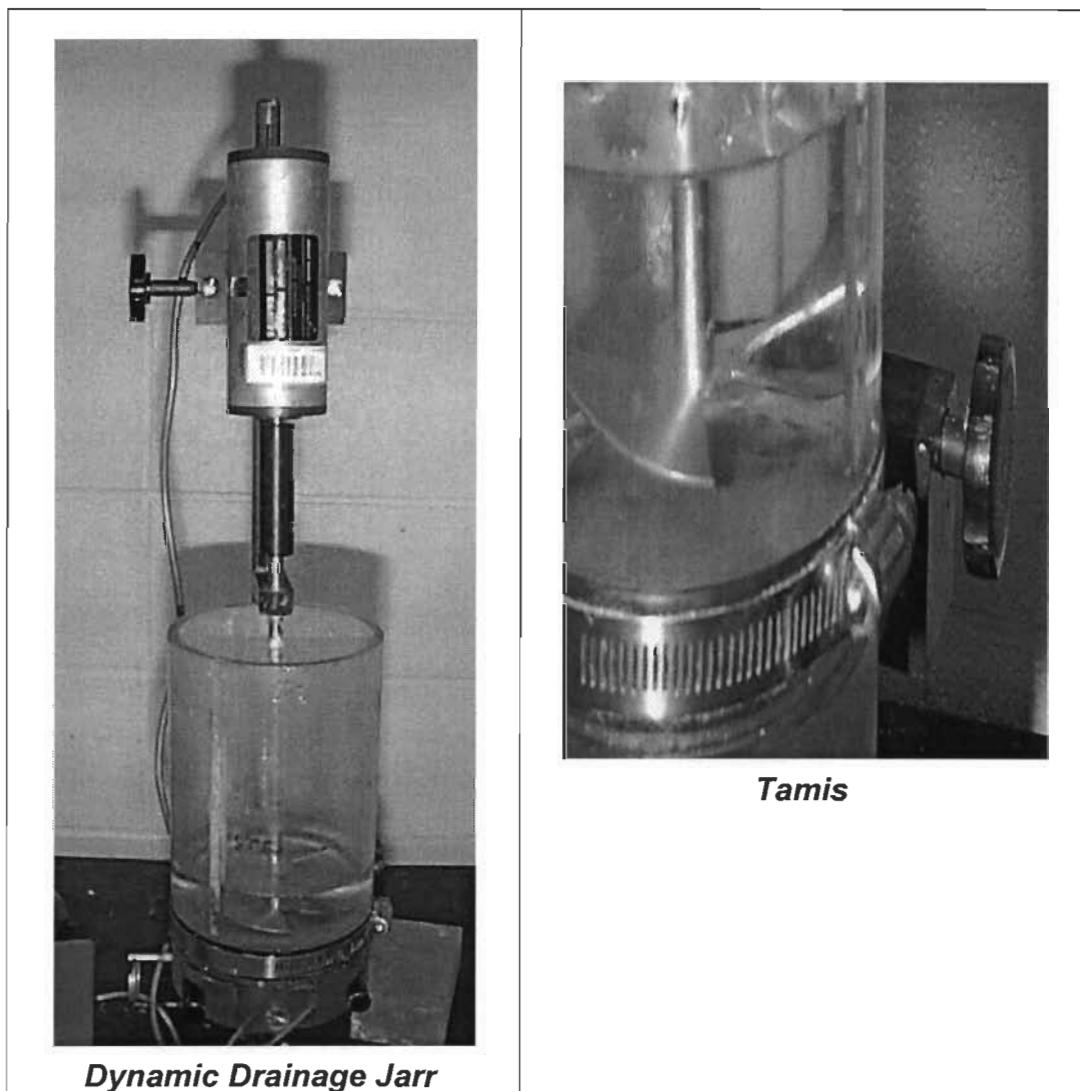


FIGURE 3.4 Lavage dynamique

### **3.2.4 Méthodes de mesure**

#### **3.2.4.1 Détermination du niveau de blancheur**

La détermination du niveau de blancheur ISO ainsi que la mesure de la concentration effective en encre résiduelle (ERIC) ont été réalisés avec un spectrophotomètre (Technibrite Micro TB-1C) et sur des feuilles de papier fabriquées conformément à la méthode d'essai normalisée C.5 de la section technique de l'Association canadienne des pâtes et papiers (ACPP).

Les mesures de blancheur, de coordonnées de couleur  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  et d'opacité ont été effectuées selon les méthodes d'essai normalisées E.1, E.5 et E.2 de l'ACPP.

#### **3.2.4.2 Concentration d'encre résiduelle (ERIC)**

La détermination du niveau de blancheur pour caractériser une pâte désencrée est généralement insuffisante, cette caractérisation optique est influencé par le contenu en encre, en colorant et le niveau de blanchiment de la feuille. La concentration effective en encre résiduelle (Effective Residual Ink Concentration) est en réalité une mesure de la quantité d'encre résiduelle sur les feuilles de papier recyclé.

La détermination de l'encre résiduelle (ERIC) dans une pâte ou du papier est basée sur la mesure de l'absorption de la lumière dans la région infrarouge à une longueur d'onde de 950 nm (proche infrarouge). Cette longueur d'onde permet d'éliminer l'influence de la lignine ou de tout autre colorant et tient uniquement compte de la concentration d'encre présente sur la feuille de papier et est exprimée en partie par million ou ppm.

Cette mesure est fortement dépendante de la préparation des échantillons, l'opacité ne doit pas excéder 97% afin de déterminer le coefficient d'absorption de la lumière.

### **3.2.4.3 Analyseur d'image**

L'analyseur d'image a été utilisé afin de déterminer la distribution de la taille des particules d'encre dans la feuille. L'appareil est constitué d'un microscope relié, par à une caméra, à un ordinateur possédant un logiciel de traitement des images Ultimage/24 version 2.1.1 de Graftek, France.

## **3.3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE AVEC LE PAPIER JOURNAL**

### **3.3.1 Pré-trempage**

Pour faciliter la trituration du papier journal, un pré-trempage a été effectué pendant une nuit.

### **3.3.2 Trituration**

La trituration a été effectué aux consistances maximales permises par le type de trituateur utilisé. Trois types de trituration ont été effectués :

- 1) Ajout d'enzymes
- 2) Ajout d'acide oléique
- 3) Sans additifs

#### **3.3.2.1 Ajout d'enzymes dans la trituration**

Après les cinq minutes pour la remise en pâte, un échantillon de pâte est prélevé afin de déterminer le pH de la suspension. L'ajustement du pH  $5,7 \pm 0,2$  s'effectue avec une solution d'hydroxyde de sodium (76 g/L) ou de l'acide sulfurique 0,1N. La température est ajustée à 50 °C tout en agitant la suspension. L'ajout des enzymes s'effectue à l'aide d'une pipette automatique tout en maintenant l'agitation.

La pâte triturée est subdivisée en deux, une partie servira à la flottation, la seconde partie est introduite dans un four micro-onde à haute intensité pendant une période de 10 minutes afin de dénaturer les enzymes et arrêter la réaction.

### 3.3.2.2 Ajout d'acide oléique dans la trituration

La solution d'oléate de sodium utilisée est produite à partir d'hydroxyde de sodium et de l'acide oléique. Avant d'ajouter l'oléate de sodium, le pH de la pâte doit être ajusté à  $10,5 \pm 0,2$ .

### 3.3.2.3 Sans additifs

Comme pour la trituration avec enzymes, le pH de la pâte est ajusté à  $5,7 \pm 0,2$  avec une solution d'hydroxyde de sodium (76 g/L). La figure 3.5 représente les opérations effectuées avec le papier journal.

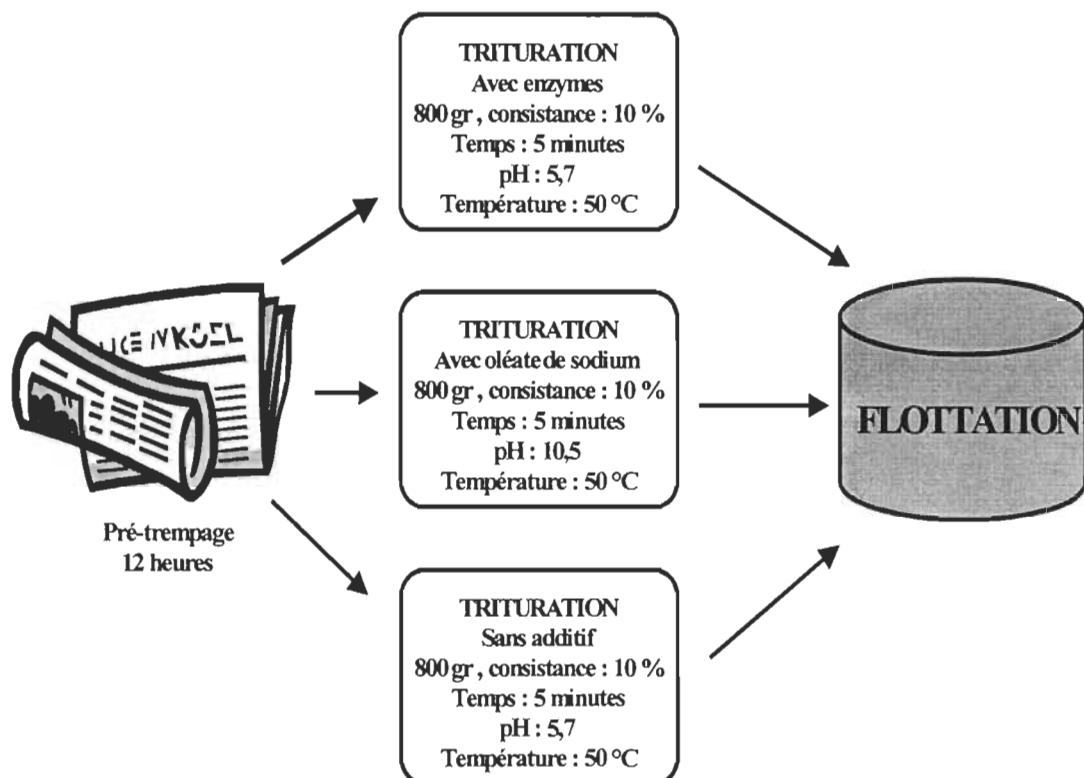


Figure 3.5 : Méthodologie pour le papier journal

Le tableau 3.2 représente les conditions expérimentales (trituration et flottation) utilisées pour le désencrage du papier journal.

**Tableau 3.2 Conditions expérimentales du désencrage du papier journal**

PARAMÈTRES	TRITURATION			FLOTTATION
	Enzymes	Sans enzymes	Conventionnelle	
Enzymes, UI/g	1, 10, 100	----	----	----
Température, °C	50	50	50	45
pH	5 - 6	5 - 6	10	9
Temps, min	20, 40, 60	20, 40, 60	60	10
Consistance, %	7-10	7-10	7-10	0,8
Vitesse d'agitation, rpm	300-700	300-700	300-700	1200
Surfactant, %				0,1*
NaOH, %	----	----	0,075	----

\* Surfactant d'acide gras

### 3.3.3 Flottation

C'est lors de la flottation que les particules d'encre décrochées sont retirées de la suspension de pâte afin d'obtenir une pâte la plus blanche et la plus propre possible. La consistance utilisée lors de nos essais dans la cellule de flottation (6,5 litres) est de 0,8 %, le pH de la suspension était de 9. Nous avons ajouté 200 ppm de chlorure de calcium pour former notre savon d'acide gras (oléate de calcium). Le débit d'air introduit dans la cellule de flottation est de 18 L/min. et la vitesse d'agitation de 1200 rpm. La durée de la flottation est de 10 minutes.

## 3.4 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE AVEC LE PAPIER À IMPRESSION XÉROGRAPHIQUE

Comme pour le papier journal, le papier photocopie a été déchiré en pièces d'environ 3 cm<sup>2</sup> de surface. Contrairement au papier journal, nous n'avons pas effectué de pré-trempe, la trituration permettant la remise en pâte adéquatement. Trois types de trituration ont été effectués :

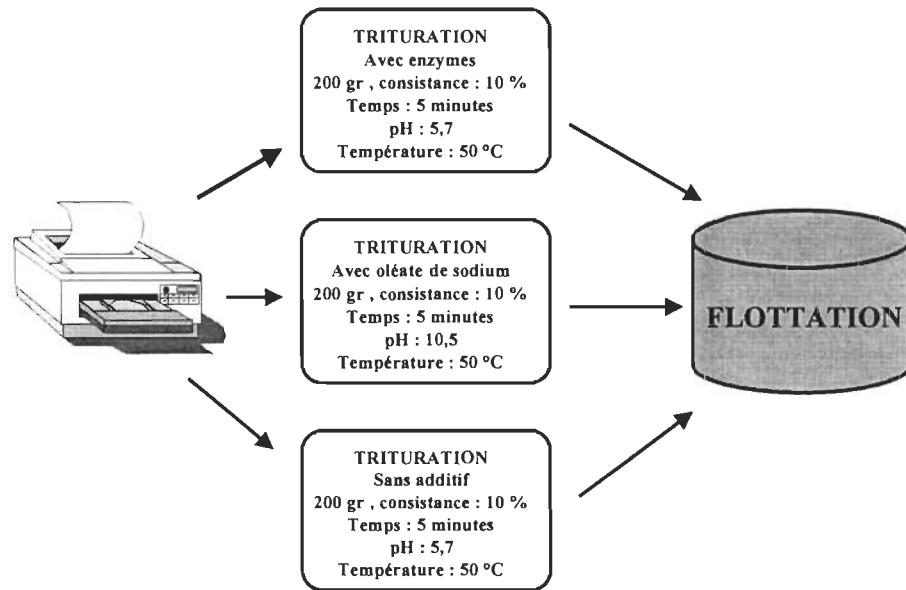
- 1) Ajout d'enzymes
- 2) Sans enzymes
- 3) Conventionnelle

Le tableau 3.3 présente les conditions opératoires pour le papier xérographique et la figure 3.6 représente le schéma de l'expérimentation.

**Tableau 3.3 Conditions expérimentales du désencrage du papier photocopie**

PARAMÈTRES	TRITURATION			FLOTTATION
	Enzymes	Sans enzymes	Conventionnelle	
Enzymes, UI/g	1, 5, 10	----	----	----
Température, °C	50	50	50	45
pH	6	6	10	Pas d'ajustement
Temps, min	20, 40, 60	20, 40, 60	60	10
Consistance, %	10	10	10	0,8
Vitesse d'agitation, rpm	310	310	700	1200
Surfactant, %				0,1*
NaOH, %	----	----	0,075	----

\* Surfactant commercial de la compagnie Stephan



**Figure 3.6 : Méthodologie pour le papier xérographique**

### 3.5 FEUILLES APRÈS TRITURATION ET FLOTTATION

Les feuilles de quatre grammes ont été fabriquées selon la méthode standard C.5 de l'Association Canadienne des Pâtes et Papiers (ACPP).

### 3.6 ENZYMES

Les enzymes que nous avons utilisées lors des essais expérimentaux de désencrage ont été produites par l'Institut Armand-Frappier de Montréal. Ces enzymes proviennent d'une souche bactérienne de type *Streptomyces lividans*. Pour chacune des enzymes, nous avons déterminé l'activité enzymatique. Celle-ci étant définie comme étant la quantité d'enzyme qui transforme une micromolécule de substrat par minute à une température donnée. Les substrats utilisés pour les cellulases et les xylanases sont respectivement le carboxyméthylcellulose et le xylane. Suite à la réaction entre le substrat et l'enzyme, il y a une production de sucre tels que le glucose et le xylose.

Nous avons utilisé la méthode D.N.S. (réactif D.N.S. : acide 3,5 dinitrosalicylique) afin de mesurer l'activité enzymatique. L'acide 3,5 dinitrosalicylique (composé jaune) est réduit en acide 3-amino-5- nitrosalicylique (composé brun) et les groupements aldéhydes des sucres produits sont oxydés en groupements carboxyles lorsque le mélange est porté à ébullition. Le dosage s'effectue par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 575 nm et nous utilisons une courbe standard de glucose ou de xylose. Les activités enzymatiques des poudres étaient respectivement de 1282 IU/g pour les cellulases et de 242234 IU/g pour les xylanases. Pour les enzymes liquides, les activités enzymatiques sont de 1475 IU/mL pour les cellulases et de 8686 IU/mL pour les xylanases.

## CHAPITRE IV

### RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'objectif principal de nos travaux visait à améliorer le désencrage conventionnel en utilisant des enzymes lors de la trituration. Pour vérifier l'efficacité des enzymes nous avons utilisé deux types de papier de composition différente soit du papier journal et du papier à impression xérographique. Le papier journal étant fabriqué d'une pâte thermomécanique et le papier xérographique de pâte chimique nous avons évalué l'efficacité des enzymes sur deux types de fibres :

Journal : cellulose, hémicellulose, lignine  
Xérographique : cellulose, hémicellulose

Nous avons utilisé ces deux types de papier afin d'observer le comportement des enzymes. Nous avons émis l'hypothèse que les xylanases seraient plus efficace avec le papier journal et que les cellulases pourraient désencrer plus facilement le papier à impression xérographique. Cette affirmation est basée sur le fait que les xylanases et les cellulases attaquent spécifiquement les xylanes et la cellulose.

#### 4.1 DÉSENCRAGE ENZYMATIQUE DU PAPIER JOURNAL

La première partie de ce travail concerne exclusivement le papier journal qui a été désencré de façon conventionnelle et avec la présence d'enzymes. Les enzymes utilisées étaient sous forme de poudre et sous forme liquide.

Les paramètres mesurés ont été le niveau de blancheur et la quantité résiduelle d'encre par la méthode ERIC (Effective Residual Ink Concentration). Ils ont été déterminés avant le lavage de la pâte, après le lavage dynamique (DDJ; Dynamic Drainage Jar) et après flottation. Lors des essais expérimentaux, plusieurs types de trituateur ont été utilisés. De plus, il faut noter que les vieux papiers destinés au désencrage possédaient des niveaux de vieillissement différents.

Nos premiers essais de trituration ont été effectués dans un trituateur planétaire (mélangeur de cuisine de marque Kitchenaid) de faible capacité afin de mieux contrôler nos variables. Par la suite, des essais ont été effectués dans un trituateur hélicoïdale (PAPRICAN), d'une capacité de 800 grammes secs, la dimension du trituateur, nous a permis de vérifier le comportement des enzymes en fonction des dimensions du trituateur. Suite à ces résultats, nous avons utilisé un trituateur hélicoïdale de marque Maelstrom dont la capacité était de 200 grammes secs, la dimension réduite du trituateur, nous a permis de mieux contrôler les paramètres susceptibles d'influencer l'efficacité des enzymes.

Le comportement de l'encre lors de la trituration s'est avéré dépendant du niveau de vieillissement des papiers journaux. Après une impression d'une semaine, l'encre se décroche très facilement du papier, par contre, après une impression d'environ un an, l'encre est fixée plus solidement aux fibres et par conséquent plus difficile à décrocher. Pour réduire l'influence du temps d'impression, nous avons utilisé un papier journal dont la fixation de l'encre sur les fibres remontaient à quatre mois.

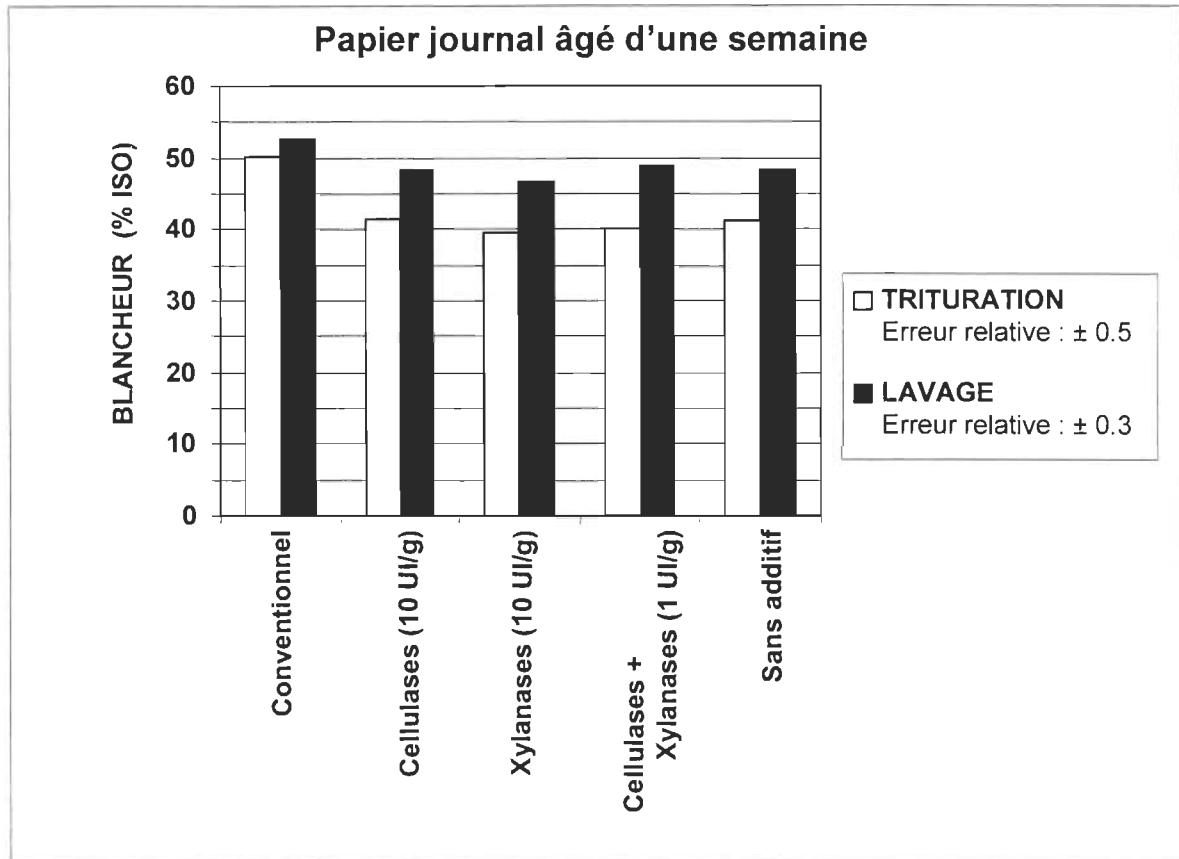
#### **4.1.1 Procédé de désencrage par lavage dynamique**

Notre première série d'expérimentation a consisté à une remise en pâte par le trituateur planétaire puis à effectuer un lavage dynamique de la pâte désencrée. L'introduction d'enzymes dans le trituateur devait nous permettre d'obtenir une pâte plus propre après le lavage dynamique.

La figure 4.1 représente les résultats du niveau de blancheur après une trituration et un lavage de la pâte désencrée. Le papier utilisé était âgé de seulement une semaine. Pour obtenir le décrochage conventionnel de l'encre, nous avons utilisé de la soude pour favoriser le détachement de l'encre et de savon (oléate de sodium) pour favoriser les forces de répulsion dans le système.

Pour la série d'essais sans additif, les conditions de décrochage de l'encre ont été les mêmes que lors de la trituration en présence d'enzymes. Lors de ces expériences préliminaires, nous avons déterminé uniquement le niveau de blancheur de la pâte désencrée. Les résultats obtenus lors de la trituration

conventionnel nous montre un niveau de blancheur de 50,2 % ISO, le lavage dynamique de la pâte accroît le niveau de blancheur de 2 points. Ce niveau de blancheur particulièrement élevé de la pâte suite à la trituration est attribuable à l'adhérence de l'encre sur les parois du trituateur planétaire. L'agitation du trituateur planétaire s'effectue par le sommet du réacteur.

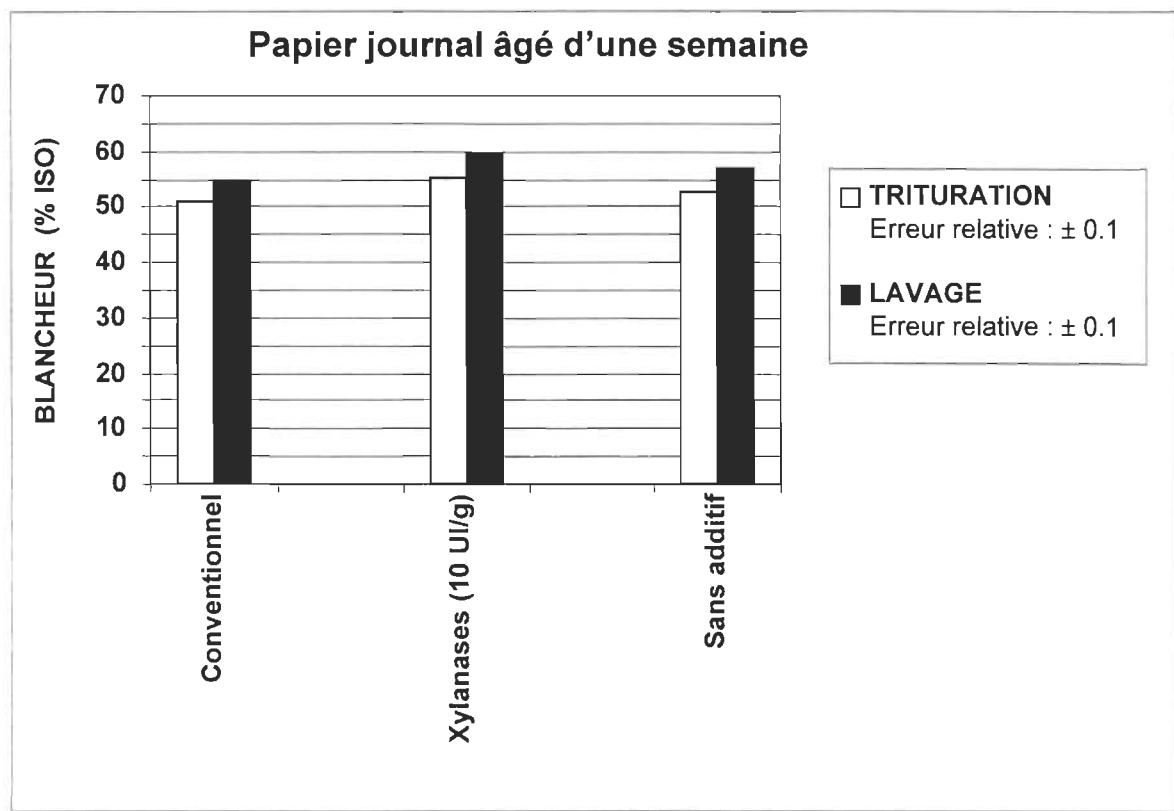


**FIGURE 4.1 Niveau de blancheur après une trituration planétaire et un lavage dynamique (DDJ)**

L'addition de cellulases, de xylanases ou d'un mélange de cellulases et de xylanases n'a pas permis d'améliorer le décrochage et l'élimination de l'encre. On peut observer que la présence de 10 UI/g de xylanases lors de la trituration diminue le niveau de blancheur de la pâte et ce, même après le lavage de la pâte. Nous supposons que cette diminution est attribuable à l'attaque des hémicelluloses par les xylanases ce qui entraîne une augmentation des particules d'encre inférieur à 5 $\mu$ m de diamètre. Ces petites particules qui ont tendance à se redéposer sur les fibres sont en pratique impossibles à redécrocher. Les résultats

obtenus sans additif sont similaires à ceux avec les enzymes, ce qui nous confirment que la présence d'enzymes ne permet pas d'accroître le désencrage du papier journal.

Pour évaluer l'effet du trituateur, nous avons utilisé un trituateur hélicoïdale (PAPRICAN) dont la capacité était de 800 grammes. Contrairement au trituateur planétaire, l'agitateur est fixé à la base du réservoir et la vitesse d'agitation de celui-ci est plus élevée. La figure 4.2 représente le niveau de blancheur atteint après une trituration hélicoïdale et un lavage dynamique de la pâte désencrée.



**FIGURE 4.2 Niveau de blancheur après une trituration hélicoïdale (Paprican) et un lavage dynamique (DDJ)**

Les résultats obtenus, nous montre un niveau de blancheur avant lavage relativement élevé pour les trois essais (conventionnel, xylanases, sans additif) comparativement à ce qu'on obtient normalement en usine (39). Le niveau de

blancheur obtenu avec l'addition d'enzymes ou sans additif est supérieur à une trituration conventionnelle.

L'ajout de xylanases à la trituration accroît le niveau de blancheur de 4 points (59% ISO) après le lavage comparativement à une trituration conventionnelle. Les essais sans additif permettent également d'augmenter de 2 points la blancheur de la pâte après le lavage. Avec ce type de triturateur et dans les conditions étudiées, on constate que l'addition d'enzymes à la trituration permet d'aider le décrochage de l'encre et d'accroître la propreté de la pâte.

Les résultats de trituration et de lavage sans additif sont supérieurs à ceux obtenus par la méthode conventionnelle. Les conditions de pH et de température sont responsables de cette différence, en effet, la trituration conventionnelle est à une température de 45 °C et un pH de 10 contrairement à 50 °C et pH 5.5 pour la trituration sans additif. Ces dernières conditions sont celles d'utilisation des enzymes. L'utilisation du milieu acide entraîne également une diminution du jaunissement de la pâte. Lors de la trituration à grande vitesse de la pâte, on observe une augmentation de la température avec le temps, contrairement à ce qui se produit lors de la trituration avec le mélangeur. Les particules d'encre sont décrochées plus facilement des fibres à température élevée. Avec un papier âgé d'une semaine seulement et le type de triturateur, la température et le pH jouent donc un rôle important.

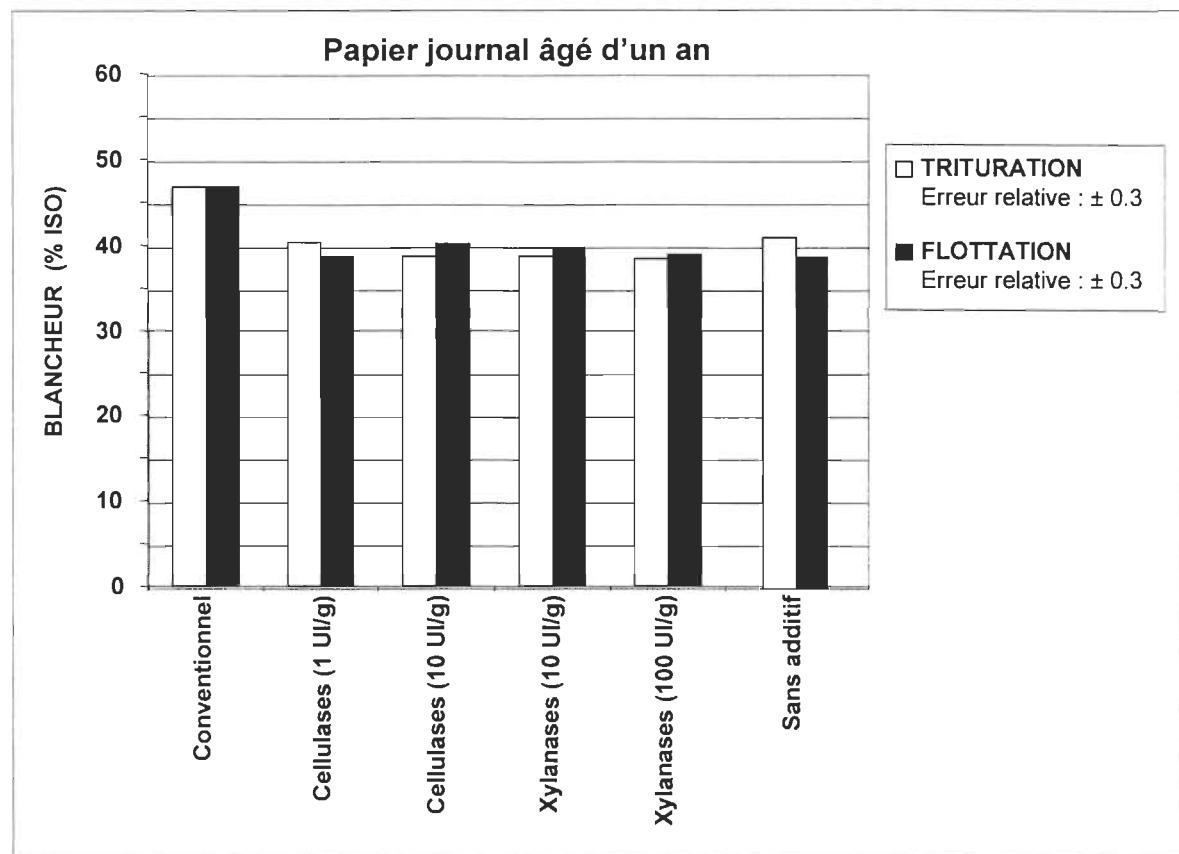
#### 4.1.2 Procédé de désencrage par flottation

La figure 4.3 représente les résultats le niveau de blancheur obtenu d'un papier âgé d'un an après une trituration hélicoïdale (PAPRICAN) et une flottation. Le papier âgé d'un an a été utilisé afin de réduire le collage de l'encre sur les parois du triturateur. Nous avons procédé à la flottation de la pâte plutôt qu'à un lavage dynamique pour améliorer la qualité de pâte produite et réduire la consommation d'eau.

Plusieurs chercheurs ont utilisé la flottation dans leur travaux de désencrage enzymatique (19,39,43,46). La charge des enzymes qu'ils ont utilisé, a varié de 1 à 100 UI par gramme de pâte. Dans nos travaux, nous avons utilisé une charge

supérieure en ce qui concerne les xylanases, par contre, nous avons limité la charge de cellulases à 10 UI/g sec de pâte afin de ne pas attaquer la cellulose et subir une dégradation de la résistance de notre papier.

La figure 4.3 montre qu'il n'y a pas de gain significatif de blancheur après la flottation. La flottation est une technologie adaptée à l'élimination des particules d'encre moyennes, ces résultats démontrent une fragmentation de l'encre en particules fines. Ce qui est en accord avec les travaux de Prasad (19), Xia (46) et Ow (43) qui ont noté une réduction de la taille des particules avec un dosage enzymatique élevé.

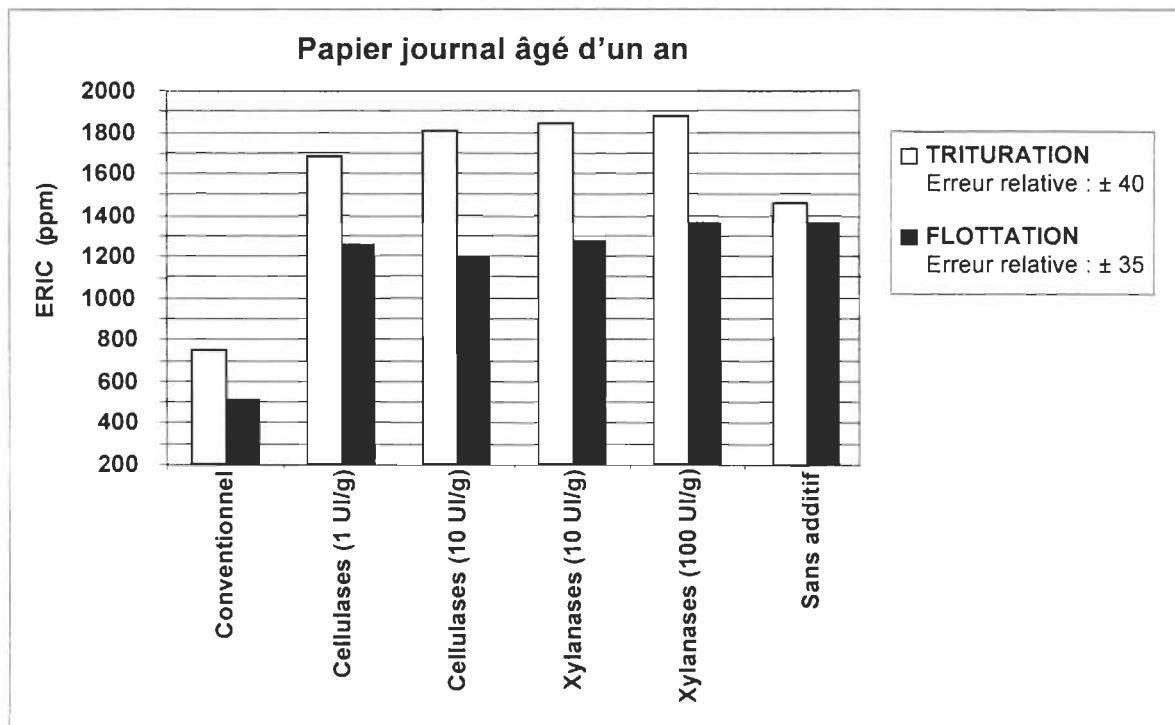


**FIGURE 4.3 Niveau de blancheur après une trituration hélicoïdale (Paprican) et une flottation**

La flottation est sensible aux variations de température, de conditions chimiques et de qualité des vieux papiers, la blancheur la plus élevée a été obtenue avec le procédé conventionnel de flottation. L'addition d'enzymes réduit le niveau de

blancheur, cette diminution est attribuable aux changements des conditions d'opérations (pH, température) qui sont en fonction d'une meilleur efficacité enzymatique. Les essais sans additif montrent des résultats similaires à ceux obtenus avec les enzymes, ce qui nous confirment que les conditions opératoires de flottation jouent un rôle important dans l'efficacité d'élimination de l'encre.

Pour nous permettre de confirmer les résultats obtenus, nous avons déterminer l'encre résiduelle dans la suspension fibreuse (ERIC). On peut constater à la figure 4.4, qu'il y a effectivement une diminution de la quantité d'encre après la flottation pour tous les essais. La quantité d'encre résiduelle est la plus faible avec le procédé conventionnel, ce qui est en accord avec le niveau de blancheur obtenu.



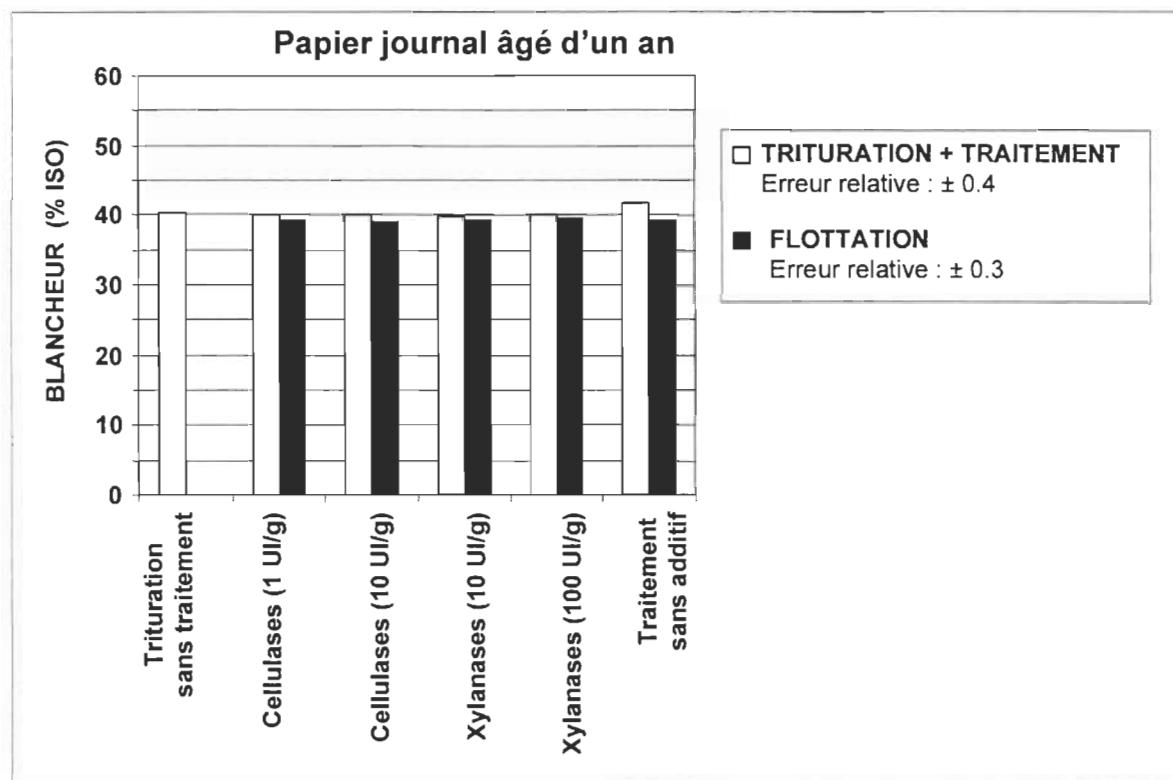
**FIGURE 4.4** Détermination ERIC après une trituration hélicoïdale (Paprican) et une flottation

Les résultats de flottation et de trituration avec l'addition d'enzymes, nous montrent qu'il y a effectivement une fragmentation des particules d'encre de dimensions non flottable.

### 4.1.3 Désencrage par flottation d'un papier journal âgé d'un an

#### 4.1.3.1 Traitement enzymatique sans agitation

Suite aux résultats obtenus, nous avons tenter d'évaluer l'effet de la vitesse d'agitation dans le trituateur. Dans un premier temps, nous avons effectué une remise en pâte d'un papier âgé d'un an dans le trituateur hélicoïdale (PAPRICAN), par la suite, nous avons ajouté l'enzyme sans agitation pendant une période de deux heures. La figure 4.5 représente les résultats du niveau de blancheur pour un traitement enzymatique sans agitation. L'essai "*trituration sans traitement*" nous indique que la pâte a subi une trituration mais qu'il n'y a pas eu de traitement enzymatique tandis que le terme "*sans additif*" représente la pâte après trituration et traitement sans enzymes.

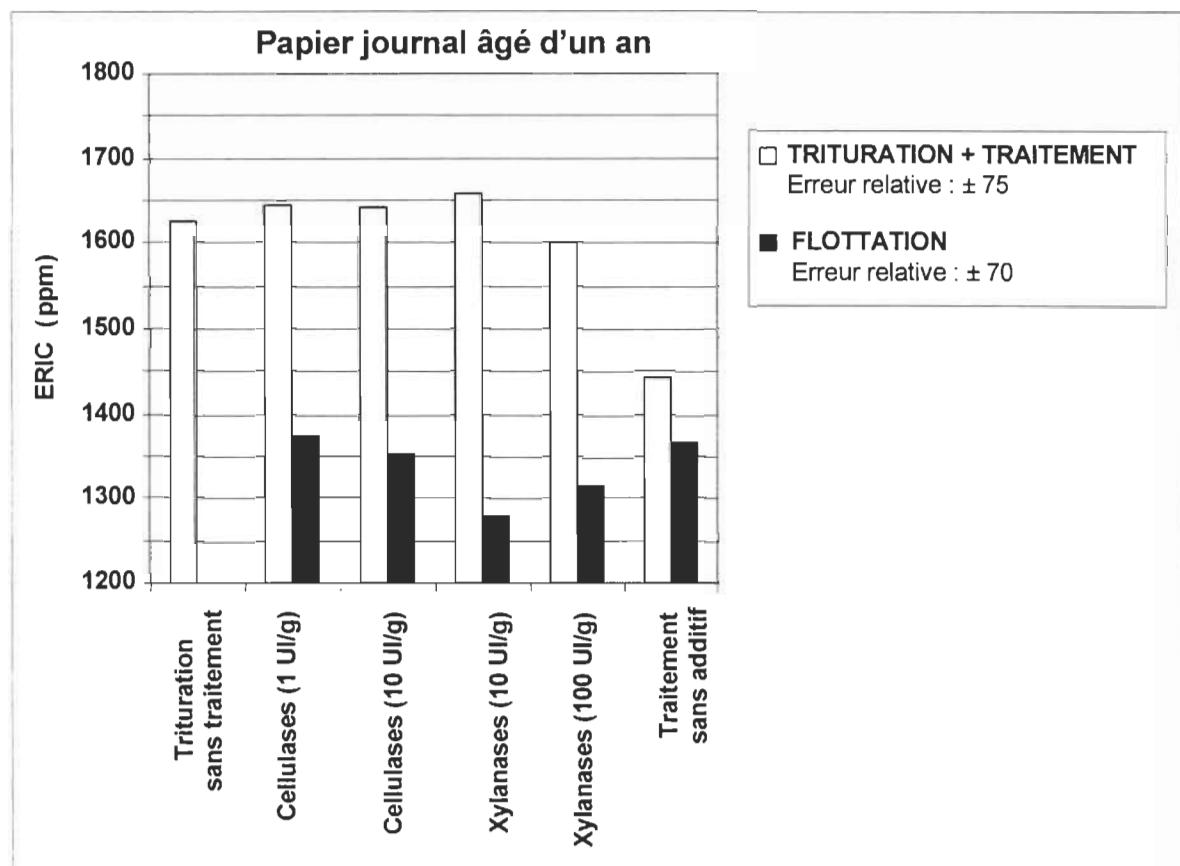


**FIGURE 4.5 Niveau de blancheur après une trituration hélicoïdale (Paprican) avec enzymes et une flottation**

Après un traitement de deux heures sans agitation, on constate que la blancheur, après trituration, demeure équivalente pour toutes les essais sauf pour

un traitement sans additif qui montre une légère augmentation du niveau de blancheur. Suite à la flottation, les résultats en terme de blancheur sont pratiquement identiques, tous ces résultats similaires, nous portent à croire que la durée du traitement enzymatique a été trop longue ce qui entraîne une diminution de la tailles des particules d'encre. Les travaux de Putz (47) et Prasad (19), ont montré que la durée du traitement enzymatique avait un effet sur la dimension des particules d'encre. L'efficacité d'élimination des particules d'encre par la flottation est faible. La turbulence dans la cellule de flottation redistribue les particules fines dans la masse fibreuse ce qui a un incidence sur le niveau de la pâte désencrée.

La figure 4.6 représente l'encre résiduelle après trituration, traitement enzymatique sans agitation et flottation de la pâte.

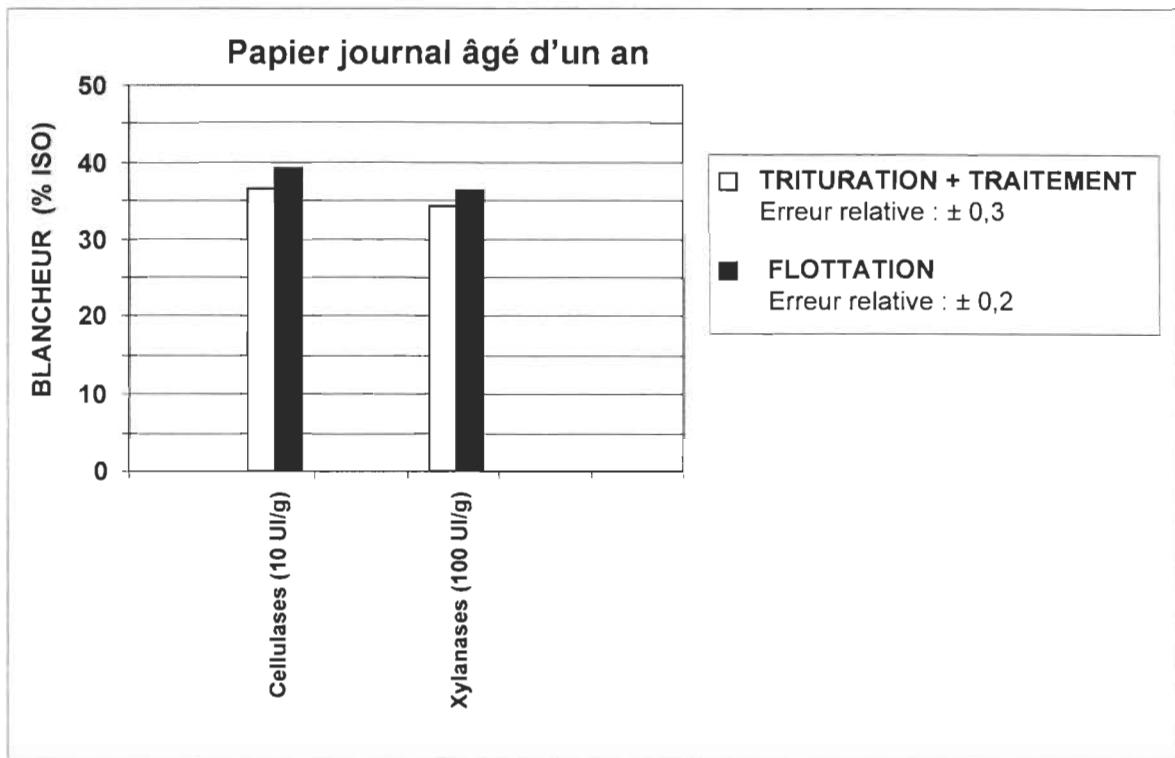


**FIGURE 4.6** Détermination ERIC après une trituration hélicoïdale (Paprican) avec enzymes et une flottation

Les résultats obtenus, nous montrent qu'une quantité d'encre est retirée de la suspension fibreuse lors de la flottation. L'efficacité d'élimination est par contre faible, une majorité de petites particules demeure dans la suspension fibreuse.

#### 4.1.3.2 Traitement enzymatique avec légère agitation

Pour connaître la contribution de la vitesse d'agitation au trituateur, nous avons repris notre série d'expérimentations précédente en utilisant le trituateur planétaire pour obtenir une faible vitesse d'agitation. Dans cette série d'essais, nous avons effectué des triturations uniquement avec des cellulases et des xylanases. La figure 4.7 illustre le niveau de blancheur obtenu après une trituration planétaire sous une faible agitation.

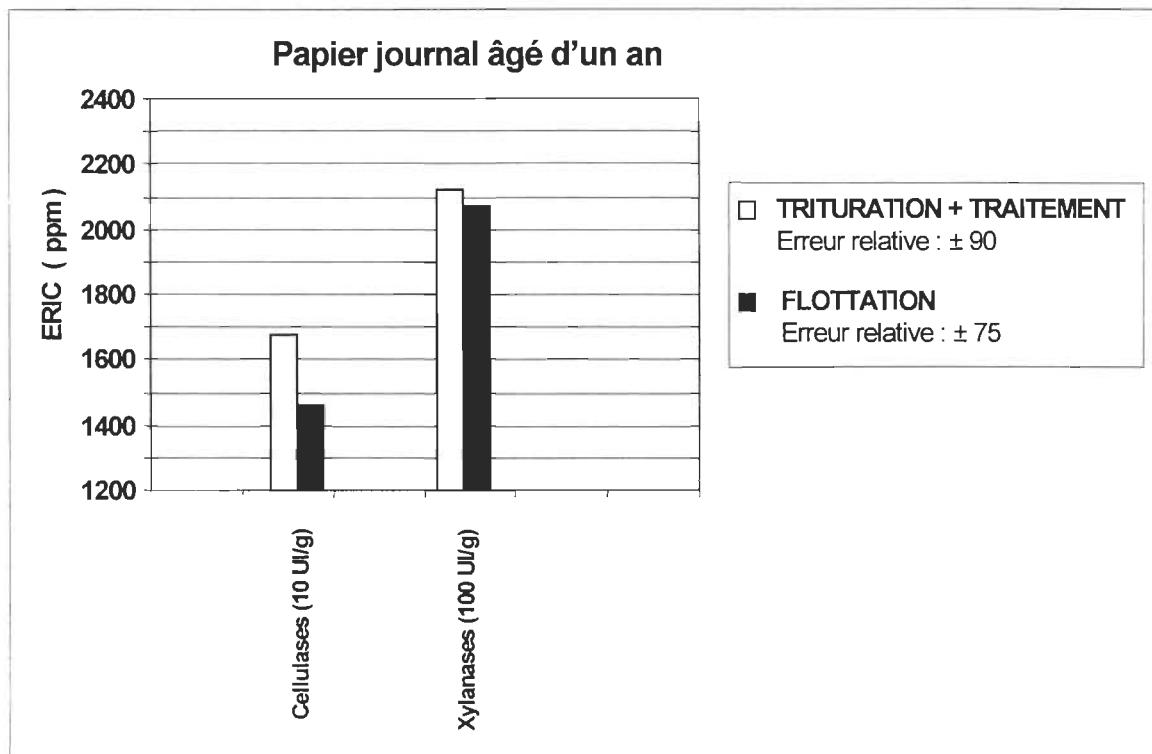


**FIGURE 4.7 Niveau de blancheur après une trituration planétaire avec enzymes sous une faible agitation et une flottation**

Lorsqu'on observe les résultats, on remarque qu'il y a un gain de blancheur d'environ 2 % ISO suite à la flottation pour les deux séries d'essais. Cependant, ce sont des niveaux de blancheur peu élevées (36,4 et 39,3), l'âge du papier utilisé

est sans doute la facteur qui influe sur ce faible niveau de blancheur. Il est difficile d'évaluer l'apport des enzymes dans ces conditions, le niveau de blancheur étant très faible. Dans les conditions étudiés, c'est à dire une faible agitation en présence d'enzymes, les cellulases (10 UI/g) montrent un niveau de blancheur légèrement supérieur (3 points ISO) aux xylanases (100 UI/g).

La figure 4.8 représente l'encre résiduelle (ERIC) après trituration, traitement sous une faible agitation et flottation.



**FIGURE 4.8 Détermination ERIC après une trituration planétaire avec enzymes sous une faible agitation et une flottation.**

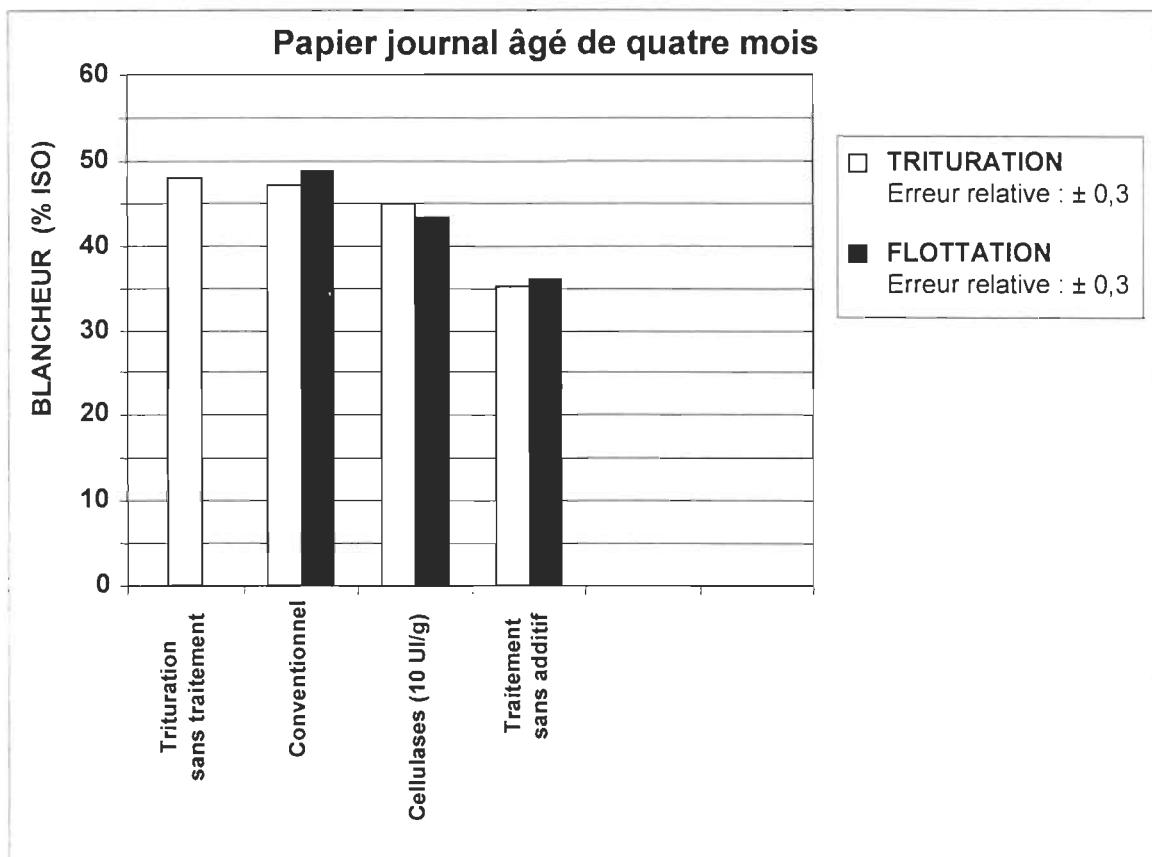
La quantité d'encre résiduelle déterminée confirme les résultats obtenus pour la détermination du niveau de blancheur.

Les essais présentés à la figure 4.6 sans agitation montrent une diminution de l'encre résiduelle de 300 ppm, après flottation, pour les essais à faible agitation (figure 4.8) la diminution est moins importante ce qui permet une légère augmentation de la blancheur.

#### 4.1.4 Désencrage par flottation d'un papier journal âgé de quatre mois

##### 4.1.4.1 Traitement enzymatique à faible agitation

Les travaux présentés dans les sections précédentes sont des résultats avec des papiers âgés d'une semaine et d'un an. Pour faciliter nos travaux de désencrage et évaluer l'efficacité des enzymes, nous avons opté pour un papier âgé de 4 mois. La figure 4.9 illustre les résultats obtenus après une trituration à faible agitation et une flottation pour un papier âgé de quatre mois.



**FIGURE 4.9 Niveau de blancheur après une trituration hélicoïdale (Paprican) avec enzymes pour un papier âgé de quatre mois et une flottation**

Comparativement aux résultats présentés dans la figure 4.7, on remarque pour tous les essais un niveau de blancheur avant flottation plus élevé sauf pour les essais sans additif. Une blancheur de 47,9 %ISO pour une pâte de papier journal

ayant subit une trituration de 20 minutes sans aucun produits chimiques est anormale. Xia (46) a obtenu une blancheur de 40,8 %ISO avant flottation avec un papier d'un an alors que les travaux de Putz (47) montrent un niveau de blancheur de 40,7 %ISO avec un papier âgé de 8 mois. Cette variation entre nos résultats et ceux-ci peut être attribuable à la conception du trituateur, à l'étalement de l'encre sur les parois ou au type d'encre utilisé lors de l'impression.

Suite à la trituration, on observe un gain de blancheur de 1,5 % ISO suite à la flottation conventionnelle, ce résultat est très faible, Ow (39) a obtenu un gain de 8,6 % ISO suite à la flottation avec un papier journal de six mois. Cette pauvre efficacité de flottation laisse supposer qu'une partie des particules décrochées n'aient pas une taille suffisante pour être flottées.

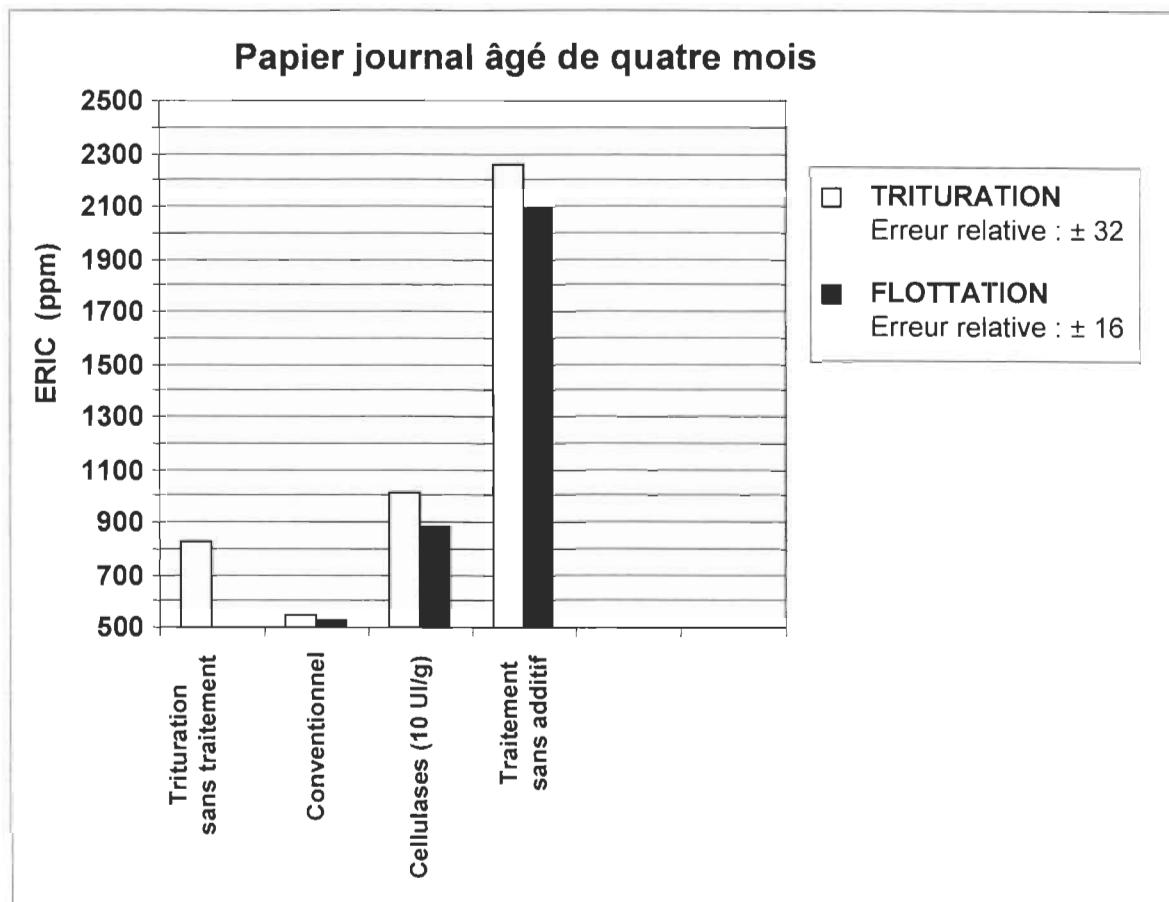
Une blancheur variant entre 35 et 36 % ISO pour les essais sans additif, nous montrent que l'ajout d'enzymes dans ces conditions favorisent l'enlèvement de l'encre, par contre, les résultats demeurent inférieurs à une flottation conventionnelle.

La figure 4.10 illustre les résultats de l'encre résiduelle dans un papier âgé de quatre mois. Les résultats sont en relation avec ceux obtenus au niveau de la blancheur. Cependant, la quantité d'encre résiduelle pour les essais sans traitement est élevée pour le niveau de blancheur obtenu par rapport à l'encre résiduelle du désencrage conventionnel.

Il y a donc une concentration d'encre plus élevée dans la pâte désencrée sans traitement mais celle-ci influence la blancheur de la pâte de la même façon que l'encre résiduelle présente lors du désencrage conventionnel.

#### **4.1.4.2 Traitement enzymatique avec différentes vitesses d'agitation**

La figure 4.11 représente le niveau de blancheur obtenu après une trituration hélicoïdale (Maelstrom) de quarante minutes. Les enzymes utilisés pour cette nouvelle série d'essais étaient sous forme liquide, elles ont été incorporés au processus de trituration.

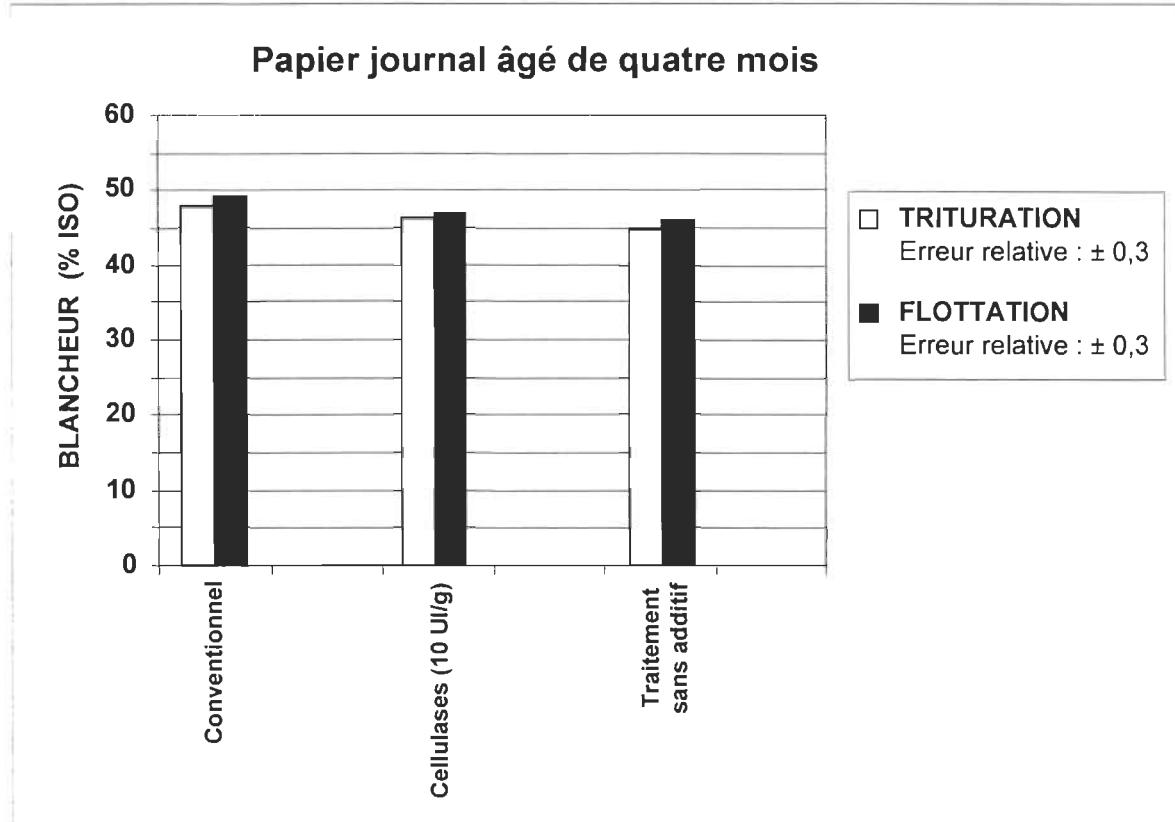


**FIGURE 4.10** Détermination ERIC après une trituration hélicoïdale (Paprican) avec enzymes pour un papier âgé de quatre mois et une flottation

À la figure 4.11, on retrouve les résultats de blancheur de la pâte de papier journal pour les essais de désenrage conventionnel, avec des cellulases sous forme liquide (10 UI/g sec) et sans additif (pas de produits chimiques ni d'enzyme). Les conditions ont été les mêmes pour les essais soit une vitesse de 230 rpm (révolution par minutes) et un temps de 40 minutes.

Le désenrage conventionnel montre le niveau de blancheur le plus élevé. On peut constater une très légère diminution de la blancheur suite à la flottation, avec les enzymes. Le niveau de blancheur après trituration en présence de cellulases est similaire au traitement sans additif. Cette similarité s'explique par le fait qu'une

plus grande quantité de particules d'encre a adhéré à la paroi du tritrateur lorsque les enzymes sont utilisés..

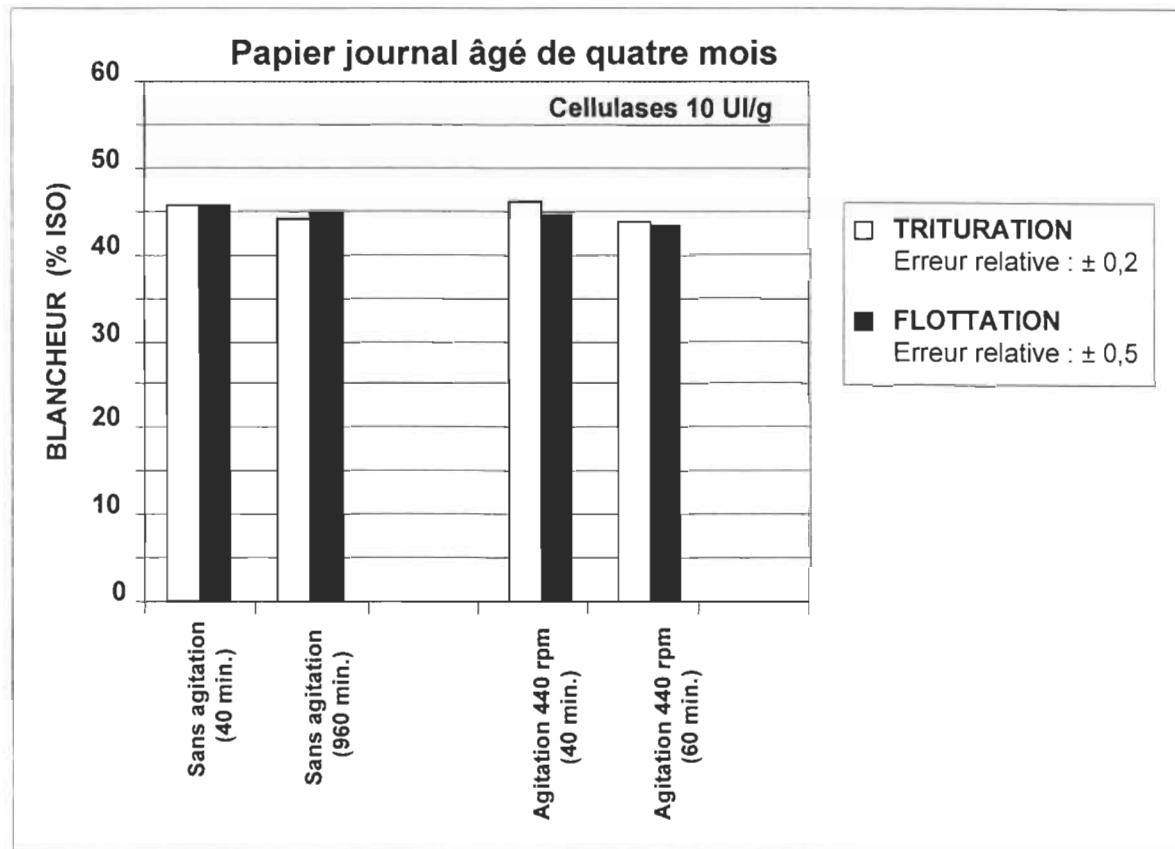


**FIGURE 4.11** Niveau de blancheur après une trituration hélicoïdale (Maelstrom) pendant quarante minutes et une flottation.

Dans les conditions étudiées, la solution de cellulases aide au collage des particules d'encre sur la paroi de notre tritrateur. L'adhérence des particules d'encre à la paroi a aussi été observé pour les essais avec des produits chimiques, le milieu alcalin et l'utilisation de l'acide oléique favorisant ce phénomène.

Suite à ces résultats, nous avons effectué des essais de désenrage enzymatique en faisant varier l'agitation du tritrateur et le temps de résidence (figure 4.12) dans le tritrateur. Tous les essais ont été effectués avec une charge de cellulases de 10 UI/g. La première série d'essais a été effectuée sans agitation pendant une période de 40 minutes, la seconde avec une vitesse de 440 rpm (révolution par minutes) pendant 40 minutes, la troisième série à une vitesse de

440 rpm pendant 60 minutes et finalement la dernière série sans agitation pendant 960 minutes.



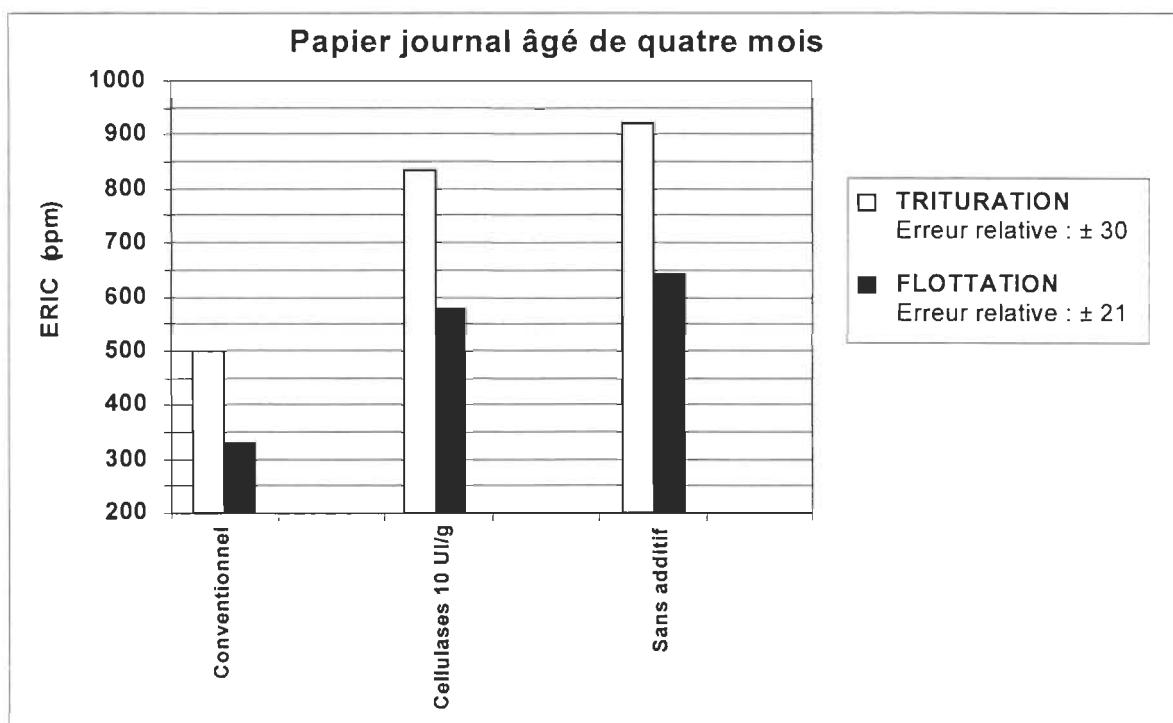
**FIGURE 4.12 Niveau de blancheur après une trituration hélicoïdale (Maelstrom) avec des cellulases et une flottation.**

Les résultats sans agitation pendant une période de 960 minutes, nous montre que temps de résidence des enzymes n'influence pas les niveaux de blancheur.

Lorsqu'on évalue les résultats obtenus suite à la trituration, on peut estimer que les expériences avec agitation (440 rpm, 60 min) et sans agitation pendant 960 minutes présentent une blancheur inférieure aux expériences sans agitation pendant 40 minutes et avec agitation (440 rpm, 40 minutes). Ces résultats nous indiquent lors de la trituration un décrochage l'encre. Cependant, on remarque qu'il n'y a eu aucun gain de blancheur suite à la flottation.

Une partie de l'encre décrochée par les enzymes est demeurée dans le trituateur (collée sur la paroi) ce qui explique l'inefficacité de la flottation. On note une diminution de la blancheur, suite à la flottation, pour la seconde série (440 rpm, 40 minutes). Dans tous les essais présentés à la figure 4.12, la blancheur finale est inférieure d'au moins 3% ISO à la blancheur de 49 % ISO obtenue avec les produits chimiques. La blancheur relativement peu élevée de la série avec agitation (440 rpm, 60 minutes) s'explique par le fractionnement des particules d'encre, de dimension réduite, celles-ci demeurent prisonnières dans la pâte et difficiles à retirer par la flottation. On ne peut affirmer qu'il y a une différence entre les essais de désencrage sans agitation avant et après la flottation. Le temps de traitement enzymatique joue également un rôle important. Les résultats de blancheur les plus faibles sont enregistrés lorsque le temps de trituration est le plus long (60 et 960 minutes).

La figure 4.13 représente la quantité d'encre résiduelle après une trituration de quarante minutes.

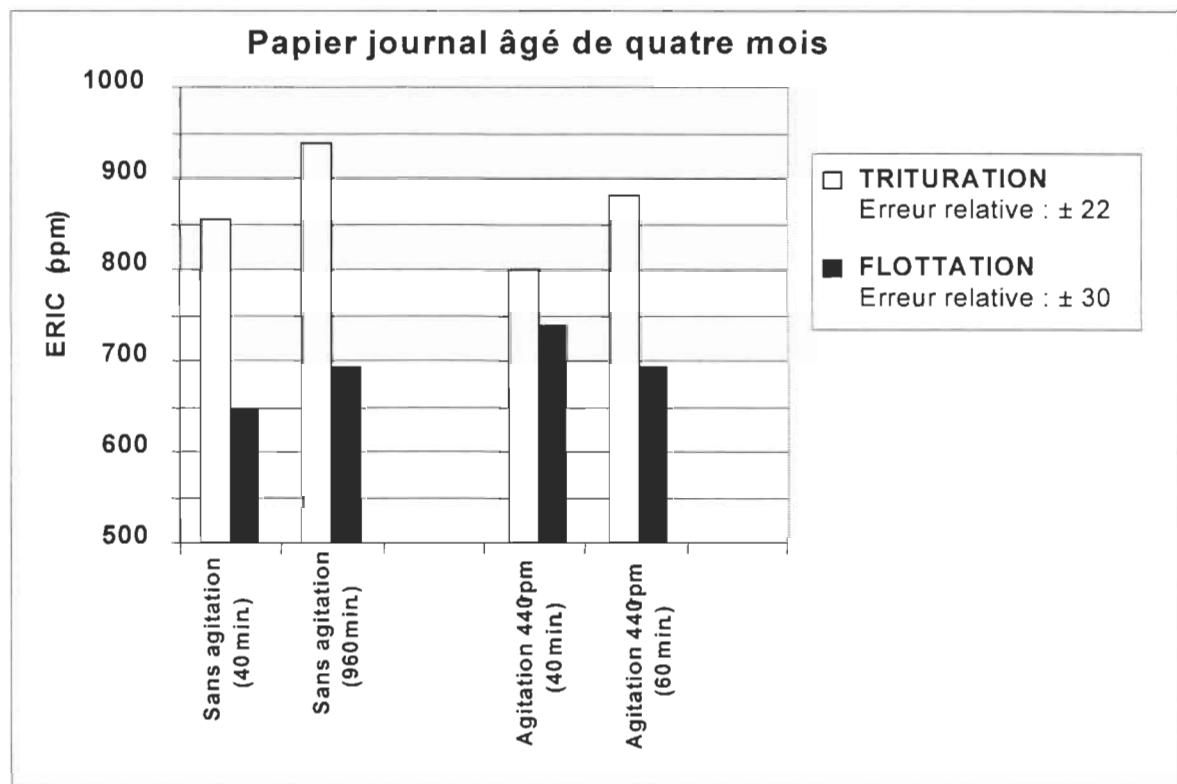


**FIGURE 4.13** Détermination ERIC après une trituration hélicoïdale (Maelstrom) pendant quarante minutes et une flottation

Pour tous les essais, la valeur de ERIC diminue après la flottation, ce qui correspond à l'élimination de particules d'encre de la masse fibreuse. Le désencrage conventionnel demeure le procédé le plus efficace pour l'élimination des particules.

Le procédé de désencrage consiste à la mise en suspension de vieux papiers, au décrochage de l'encre, à la dispersion des particules d'encre et à l'élimination de ces particules par flottation. Les valeurs de ERIC devraient être relativement les mêmes, cependant, la valeur de ERIC des essais avec enzyme et sans additif sont toutes supérieures à la valeur du ERIC de l'expérience avec produits chimiques. Dans les conditions étudiées, cela signifie qu'une partie de l'encre décrochée à adhérer au paroi de notre trituateur.

La figure 4.14, nous montre les quantités d'encre résiduelle suite à une trituration avec des cellulases.



**FIGURE 4.14** Détermination ERIC après une trituration hélicoïdale (Maelstrom) avec des cellulases et une flottation

Les valeurs de ERIC pour tous les essais après trituration, sont supérieures à celles obtenues avec les produits chimiques (figure 4.13).

La différence entre le ERIC avant et après flottation des essais de désencrage avec enzymes n'est pas assez élevée pour qu'on remarque une hausse notable de la blancheur.

#### **4.1.5 Discussion sommaire sur les résultats obtenus avec le désencrage enzymatique du papier journal**

Le désencrage enzymatique du papier journal nous a permis d'observer un collage des particules d'encre sur les parois du trituateur planétaire (figure 4.1). Nous avons remarqué que dans son mouvement planétaire l'agitateur du mélangeur emprisonne la pâte et l'encre sur la paroi, créant un effet d'adhérence, de collage. L'âge du papier joue également un rôle pour le collage de l'encre. Avec un papier journal âgé de mois d'un mois, nous observons du collage sur les parois du trituateur utilisé (figures 4.1 et 4.2). Ce phénomène nous empêche de déterminer véritablement l'effet des enzymes dans la trituration du papier journal. Cependant, nous avons observé un gain de blancheur lorsque nous utilisons des xylanases (figure 4.2) dans une trituration hélicoïdale suivi d'un lavage dynamique.

Lorsque nous désencrons du papier journal âgé d'un an, nous remarquons que les niveaux de blancheur sont moins élevées qu'avec le papier journal d'un mois. Lorsque nous ajoutons un traitement enzymatique sans agitation, suite à la trituration, aucune efficacité enzymatique n'est démontrée. Par contre, si le traitement est effectué avec une agitation, nous remarquons une hausse de la blancheur suite à la flottation (figure 4.7). Cependant cette hausse n'est pas concluante car nous n'avons pas observé les mêmes résultats avec le papier de quatre mois (figure 4.9)

L'utilisation des enzymes sous forme liquide ne nous a pas permis d'observer le décrochage enzymatique de l'encre.

Le désencrage enzymatique fonctionne lorsque nous avons utilisé des xylanases avec une agitation dans un trituateur hélicoïdale (PAPRICAN), le lavage dynamique étant plus efficace que la flottation. Si la flottation est utilisée pour retirer les particules d'encre, un surfactant doit être utilisé en combinaison avec les enzymes lors de la trituration afin d'optimiser le procédé de flottation.

## 4.2 DÉSENCRAGE ENZYMATIQUE DU PAPIER IMPRESSION XÉROGRAPHIQUE

Nous avons procédé au désencrage du papier à impression xérographique afin de comparer avec les résultats obtenus lors du désencrage enzymatique du papier journal. Selon la littérature, ce type de papier offre un milieu plus favorable pour l'action des enzymes, le papier étant constitué presqu'uniquement de fibres chimiques (kraft). Dans le cadre de nos essais, l'âge du papier n'a pas été pris en considération. Nos essais ont été effectué avec des cellulases sous forme liquide et un trituateur hélicoïdale de marque Maelstrom. Les paramètres étudiés fut le temps de trituration (20, 40 et 60 minutes) ainsi que le dosage enzymatique (1 UI/g, 5 UI/g et 10 UI/g). Le papier a été désencré de façon conventionnelle, avec les enzymes et sans additifs. Le niveau de blancheur et la quantité d'encre résiduelle (ERIC) nous ont permis de déterminer l'efficacité des enzymes.

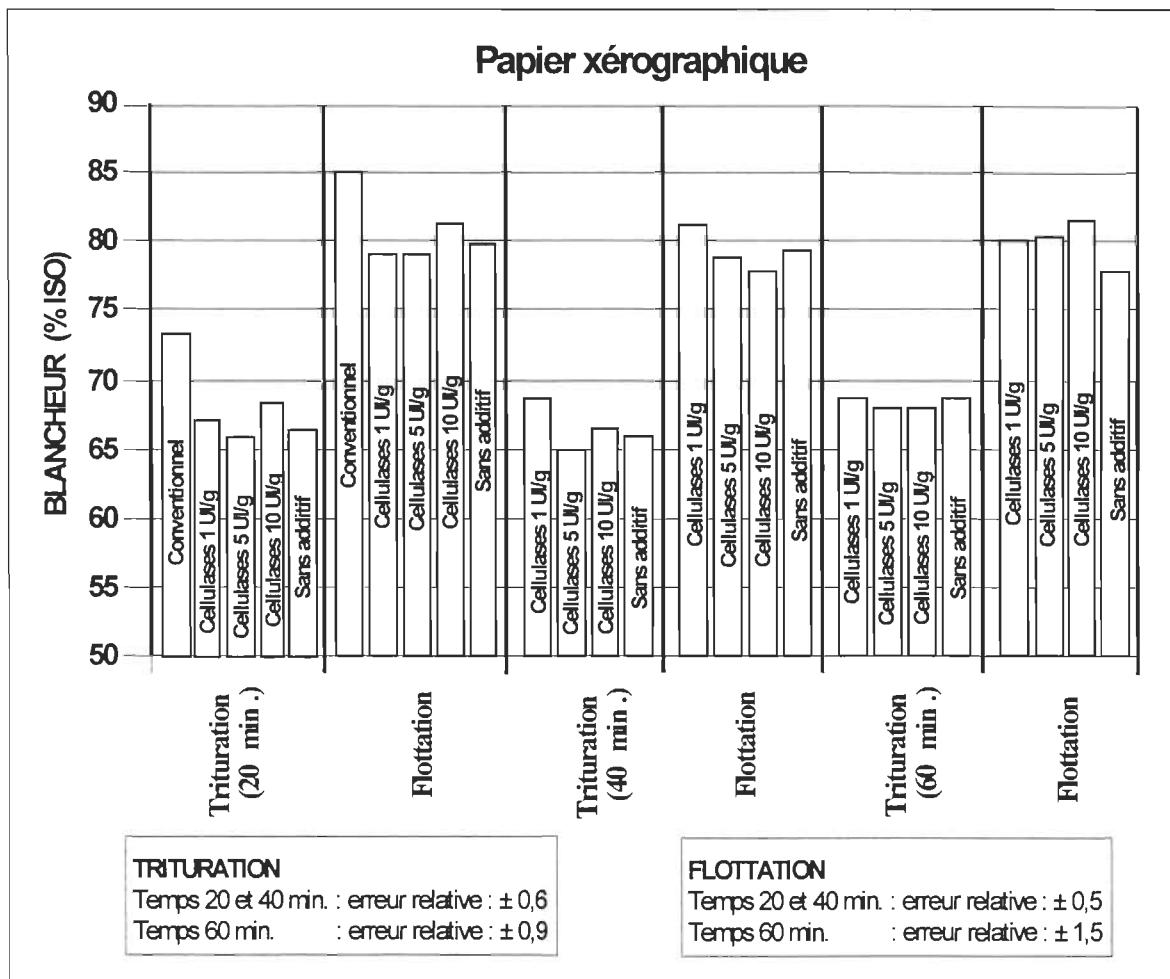
### 4.2.1 Effet des cellulases sur la blancheur des papiers désencrés

La figure 4.15, nous montre les résultats obtenus lors du désencrage conventionnel comportant un ajout de 1 % d'hydroxyde de sodium (NaOH) et également les résultats obtenus pour des temps de trituration de 20, 40 et 60 minutes. Une série d'essais sans additif a été effectué pour chaque temps de rétention.

Après une trituration de 20 minutes, un gain de plus de 11% ISO peut être obtenu après la flottation pour le désencrage conventionnel. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Jeffries et al. (47).

L'addition des cellulases au trituateur permet d'obtenir des niveaux de blancheur après flottation qui varient entre 79 et 81% ISO, tel qu'illustré à la figure

4.15. Les résultats de blancheur après la trituration avec des enzymes sont d'environ 6% ISO inférieure à la trituration conventionnelle. Cette différence peut s'expliquer par le pH de la trituration, avec les enzymes, le pH de la pâte a été ajusté à 5,5 et pour le désencrage conventionnel, le pH était de 10,0. On suppose qu'en milieu alcalin, les particules d'encre se détachent plus facilement des fibres que dans un milieu acide. Les fibres se gonflent dans un milieu alcalin permettant un décrochage plus efficace des particules d'encre (35).



**FIGURE 4.15 Niveau de blancheur d'un papier xérographique après une trituration hélicoïdale (Maelstrom) avec des cellulases et une flottation**

Les résultats obtenus suite aux différents temps de trituration des désencrages enzymatiques démontrent que l'utilisation d'enzyme n'a pas permis d'obtenir un niveau de blancheur équivalent ou supérieur à celui obtenu lors du désencrage

conventionnel. Avec une trituration de 20 minutes, seul une charge de 10 UI/g permet une blancheur légèrement supérieure à celle obtenue par les essais sans additif. Il faut noter qu'avant la flottation, il y avait un écart de près de 2% ISO.

Comparativement à un gain de plus de 11% ISO pour les essais avec l'hydroxyde de sodium, les essais avec enzymes et sans additif montrent des gains de 13% ISO. Ces résultats démontrent que la flottation est aussi efficace pour les désencrages avec enzymes et sans additif que la flottation conventionnelle.

Lorsqu'on utilise un temps de 40 minutes, c'est avec une charge de 1 UI/g que le niveau de blancheur est supérieur au désencrage sans additif avant et après flottation. Le niveau de blancheur atteint est supérieur au temps de 20 minutes. Ces résultats nous indiquent qu'un temps de 20 minutes n'est pas suffisant pour décrocher le maximum d'encre avec une charge de 1 UI/g de cellulases. Nous pouvons en conclure que les cellulases permettent de décrocher des particules d'encre, un temps de 40 minutes et une charge de 1 UI/g sont des conditions qui peuvent être utilisées.

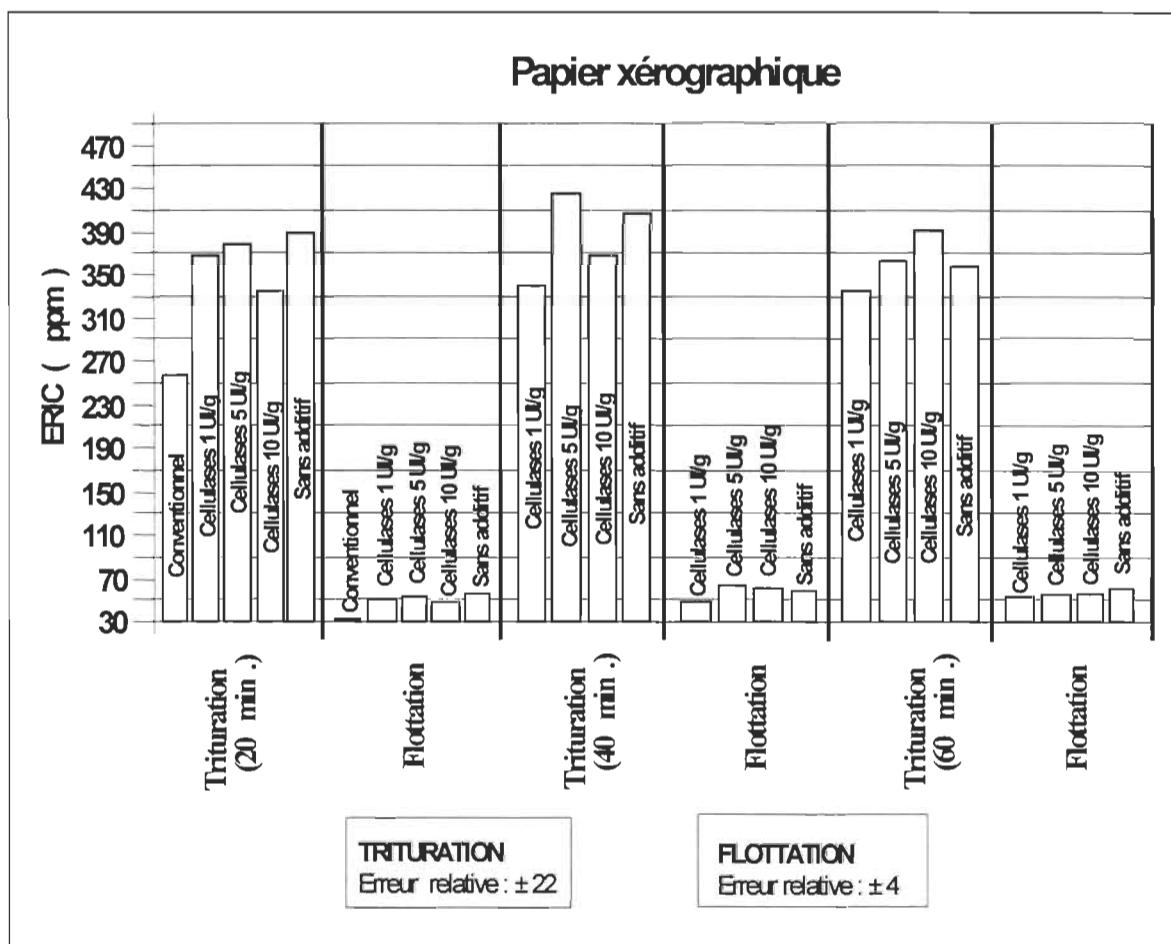
Lorsqu'on observe les résultats pour un temps de trituration de 60 minutes, le niveau de blancheur des trois séries d'essais avec les cellulases (1,5 et 10 UI/g) est équivalent à la trituration sans additif, par contre après la flottation, la présence de cellulases à la trituration permet d'améliorer le niveau de blancheur.

Avec le temps, nous avons observé que le pH de la suspension fibreuse dans le trituateur augmentait constamment. Il n'y a eu d'ajustement de pH lors de la flottation, ce qui a affecté l'efficacité de ce procédé et entraîné des variations élevées aux niveaux des résultats.

La pâte possède un pH initial approximatif de 8,0, lorsque nous utilisons des enzymes (ou sans additif), nous devons ajuster le pH à 5,5 avec de l'acide sulfurique pour optimiser l'efficacité des enzymes. La suspension fibreuse de papier à impression xérographique présente un pouvoir tampon élevé, nous avons dû ajouté un volume relativement élevé d'acide sulfurique pour obtenir le pH désiré.

#### 4.2.2 Effet des cellulases sur la concentration d'encre résiduelle des papiers désencrés

La figure 4.16 représente la quantité d'encre résiduelle d'un papier xérographique après une trituration hélicoïdale avec des cellulases et une flottation. Les résultats sont en relation directe avec les niveaux de blancheur obtenus. La quantité d'encre résiduelle (ERIC) la plus faible est obtenu lors des essais de désencrage conventionnel. Suite à la trituration conventionnelle, on retrouve une concentration d'encre résiduelle de 257 ppm alors que les triturations sans additif ou en présence d'enzymes montrent des niveaux d'ERIC supérieurs de 100-150 ppm à la méthode conventionnelle.



**FIGURE 4.16** Détermination ERIC d'un papier xérographique après une trituration hélicoïdale (Maelstrom) avec des cellulases et une flottation

On peut remarquer que pour le désencrage conventionnel, la valeur de ERIC après flottation est très faible (33 ppm), très peu d'encre résiduelle se retrouve donc dans la pâte.

Les valeurs de ERIC obtenues pour un temps de trituration de 20 minutes sont équivalentes après la flottation quelque soit la concentration de cellulases appliqués, les résultats pour les essais sans additif sont également similaires ainsi que pour l'essai sans additifs. Si on compare les résultats d'encre résiduelle des essais de désencrage conventionnel après flottation, avec les triturations avec enzymes, il y a une différence de 20 ppm ce qui correspond à un gain en terme de blancheur 4% ISO. Ce résultat nous démontre que se sont des petites particules d'encre qui demeurent dans la pâte et qui influencent la blancheur.

Pour un temps de trituration de 40 minutes, les résultats obtenus concernant la concentration d'encre résiduelle sont en accord avec nos résultats sur la blancheur.

Les valeurs d'encre résiduelle obtenues pour un temps de trituration de 60 minutes sont équivalentes avant et après la flottation. La diminution de la quantité d'encre résiduelle est associée à la diminution de blancheur. Cependant, Jordan et Popson (60) mentionnent que la valeur de ERIC n'est pas seulement fonction de la quantité d'encre mais aussi du niveau de fragmentation des particules. Des quantités égales d'encre dans la pâte peuvent ainsi donner des valeurs de ERIC différentes. Notre écart de blancheur serait causée par le fractionnement des particules d'encre. Le fractionnement des particules peut être causé par la solubilisation du liant de l'encre (milieu alcalin) et par le pH de la suspension.

#### **4.2.3 Discussion sommaire sur les résultats obtenus avec le désencrage enzymatique du papier à impression xérographique**

En résumé, nous avons observé un désencrage enzymatique du papier à impression xérographique lorsque nous avons utilisé 1 UI/g de cellulases avec un traitement de 40 minutes. Cependant, le niveau de blancheur obtenu demeure inférieur à celui du désencrage conventionnel. Pour ce qui est des expériences à 60 minutes, les variations du pH ont affecté l'efficacité enzymatique. Nous avons

tout de même obtenue une blancheur, avec des dosages de 5 et 10 UI/g sec, supérieure à celle de l'expérience sans additif. Il serait intéressant d'utiliser des cellulases agissant à un pH alcalin afin d'observer si une meilleure efficacité pourrait être obtenue.

Lors des expériences avec du papier impression xérographique et des cellulases alcalines, Jeffries et al. (48) ont obtenu un meilleur décrochage de l'encre avec une préparation enzymatique à haute activité cellulase ou une combinaison de cellulases et hémicellulases qu'avec le désencrage conventionnel.

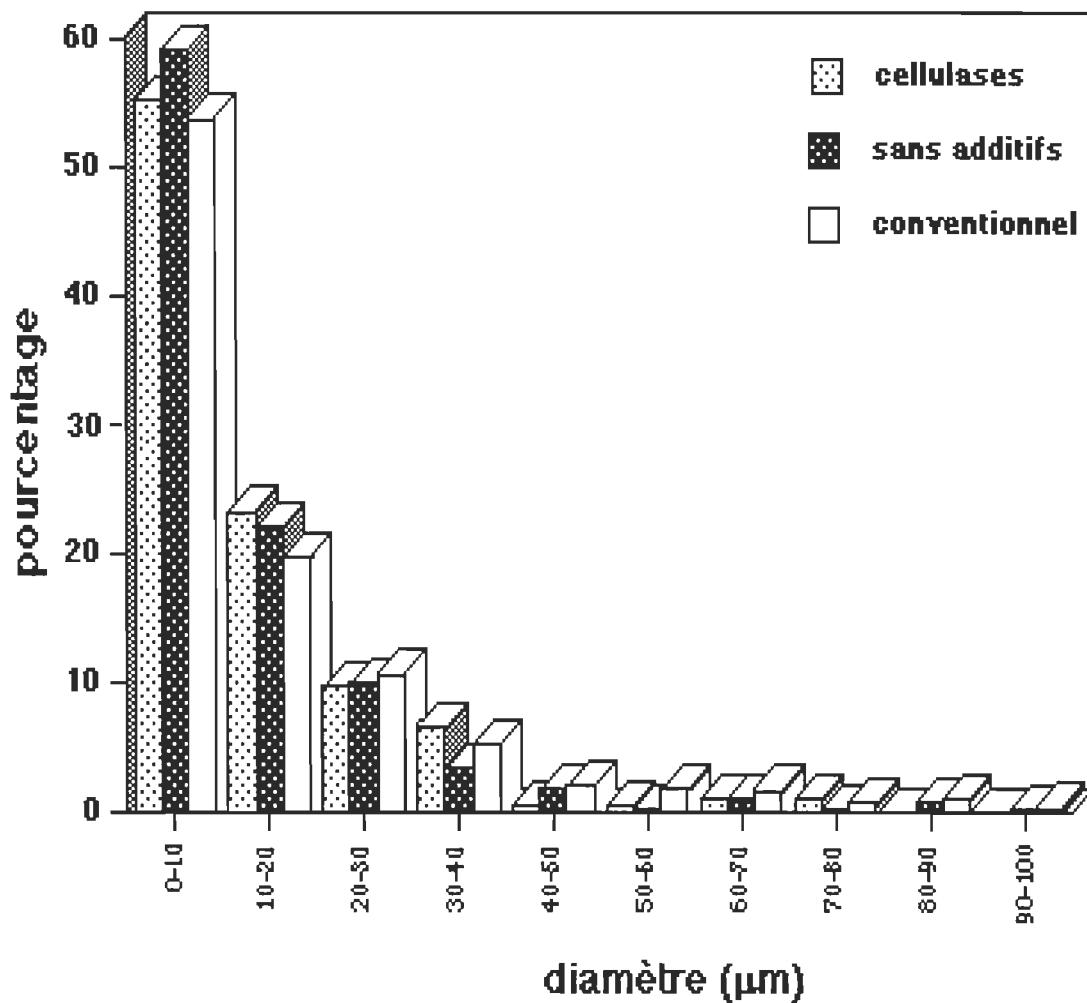
#### 4.3 TAILLES DES PARTICULES

L'aptitude à la flottation des particules dépend de leurs dimensions. Les plus grandes particules sont éliminées par la flottation. L'aptitude à la flottation des petites particules est si faible qu'une élévation de la durée de flottation n'entraîne qu'une augmentation excessive des pertes en fibres sans amélioration appréciable du degré de blancheur.

Pour les séries d'essais, la dimension des particules a été déterminé avec un analyseur d'image. Cette mesure nous a permis de comparer nos résultats de blancheur et de concentration d'encre résiduelle pour les deux types de papier étudié.

Plusieurs études sur le désencrage enzymatique font mention du fractionnement des particules d'encre qui serait relié aux conditions opératoires nécessaires aux enzymes (38, 39, 46). Les particules de diamètre inférieur au micron sont celles qui influencent le plus le degré de blancheur de la pâte et ce sont en général ces petites particules qui se retrouvent en plus grande proportion dans la pâte. Les grandes particules sont éliminées par la flottation.

La figure 4.17 montre la distribution de la dimension des particules d'encre pour les désencrages avec cellulases, sans additif et conventionnel. On remarque que la majorité des particules d'encre se retrouve dans le groupe 0 à 10 microns et qu'au-dessus de 40 microns de diamètre, il y a peu de particules car elles ont été retirées lors de la flottation.

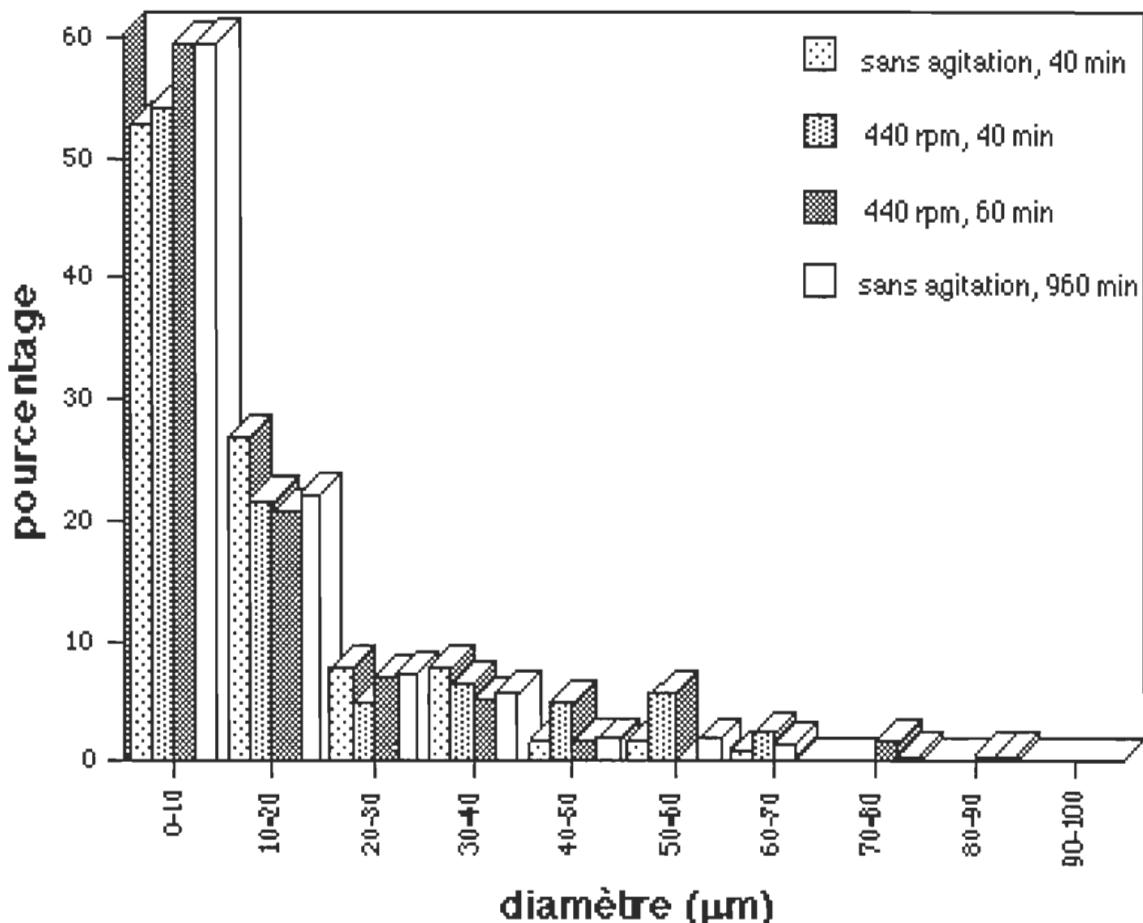


**FIGURE 4.17 Distribution de la taille des particules d'encre du papier journal**

La distribution de taille des particules est équivalente pour les trois séries d'essais. Ces résultats, nous confirment qu'il n'y a pas eu de fractionnement des particules d'encre lors de la trituration qui aurait été causé par la solution enzymatique.

La figure 4.18 représente la distribution de la dimension des particules d'encre d'un papier journal ayant subit une trituration avec des cellulases. La distribution de la dimension des particules est la même pour les quatre séries d'essais. Comme les résultats précédents, il n'y a pas eu de fractionnement des particules d'encre par les enzymes. Il faut rappeler que la faible aptitude à la flottation des

petites particules est en partie un phénomène hydrodynamique qui diminue la probabilité de collision entre une petite et une bulle d'air.



**Figure 4.18 Distribution de la taille des particules d'encre du papier journal désencré avec les cellulases**

Les effets de la chimie de surface ont aussi une importance essentielle, ils déterminent si une telle particule entrant en contact avec une bulle d'air se fixera à elle ou non.

Les figures 4.19, 4.20 et 4.21 représentent la distribution de la dimension des particules d'encre pour un papier xérographique. Une comparaison des résultats est effectuée entre les essais avec enzymes et sans additif, selon le temps de trituration.

À la figure 4.19, on retrouve les essais effectués avec un temps de trituration de 20 minutes. Les résultats des fines particules (0-10 µm) obtenus sont en relation avec le niveau de blancheur déterminé précédemment.

Le désenrage avec une concentration de 10 UI/g de cellulases nous permet d'obtenir le niveau de blancheur le plus élevé (figure 4.15), c'est effectivement à cette concentration de cellulases que l'on retrouve le moins de fines particules (64,9 % comparativement à 68,5 % pour 5 UI/g ).

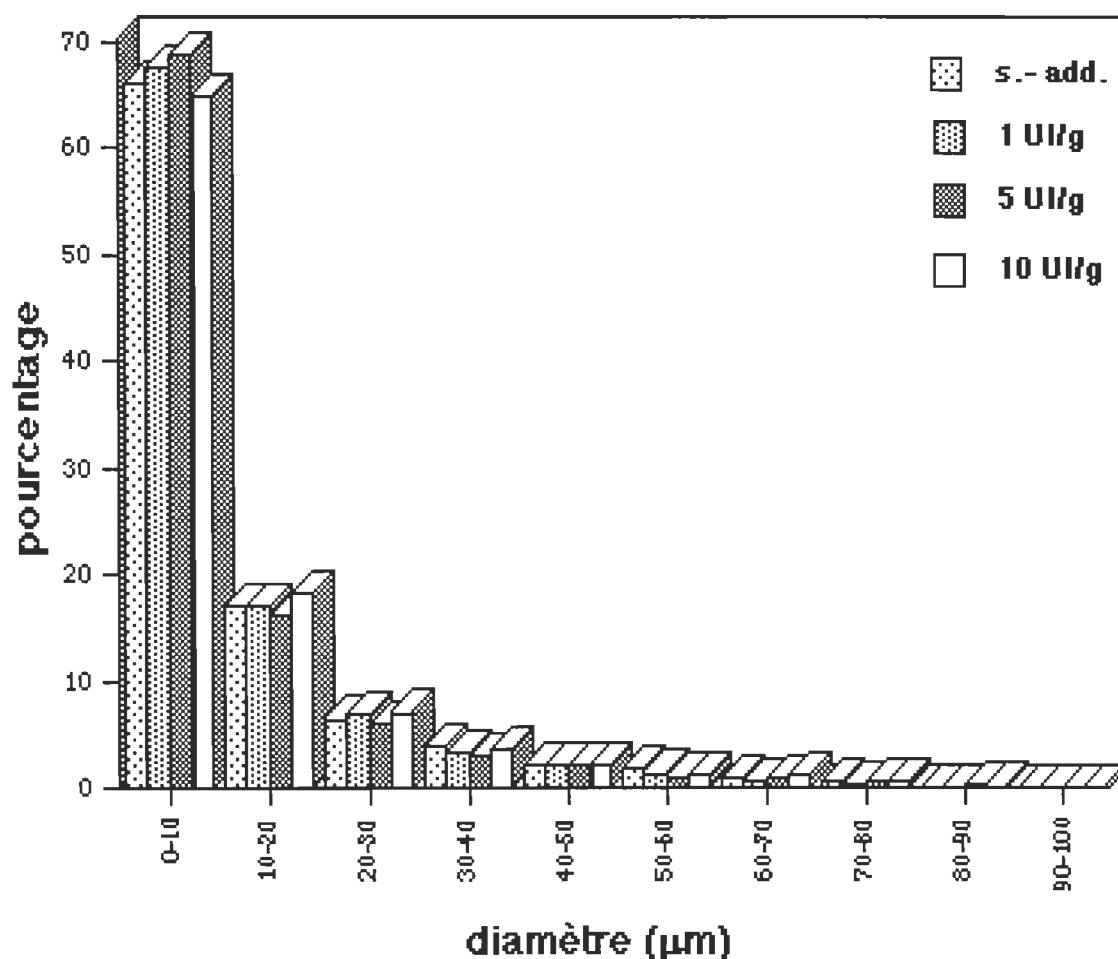
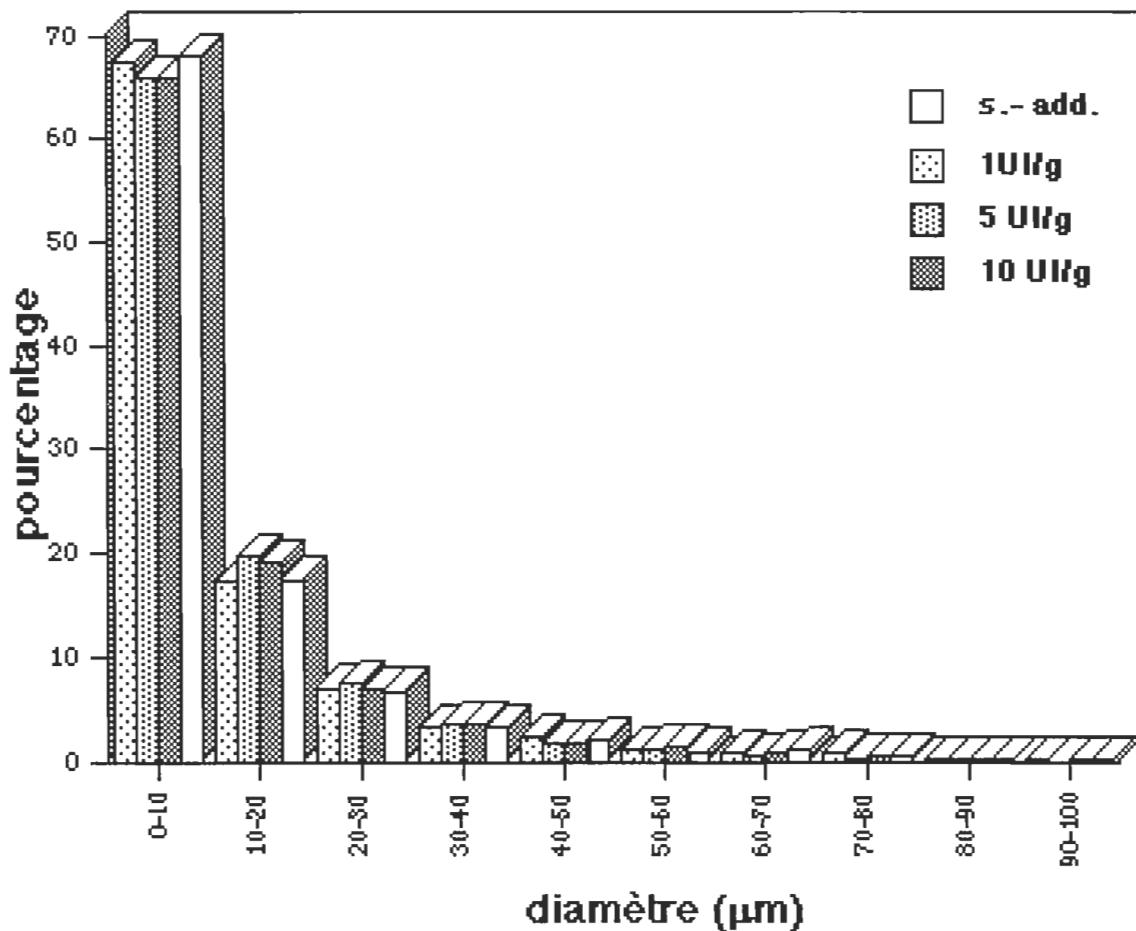


Figure 4.19 Distribution de la taille des particules d'encre du papier à impression xérographique, traitement de 20 minutes avec cellulases

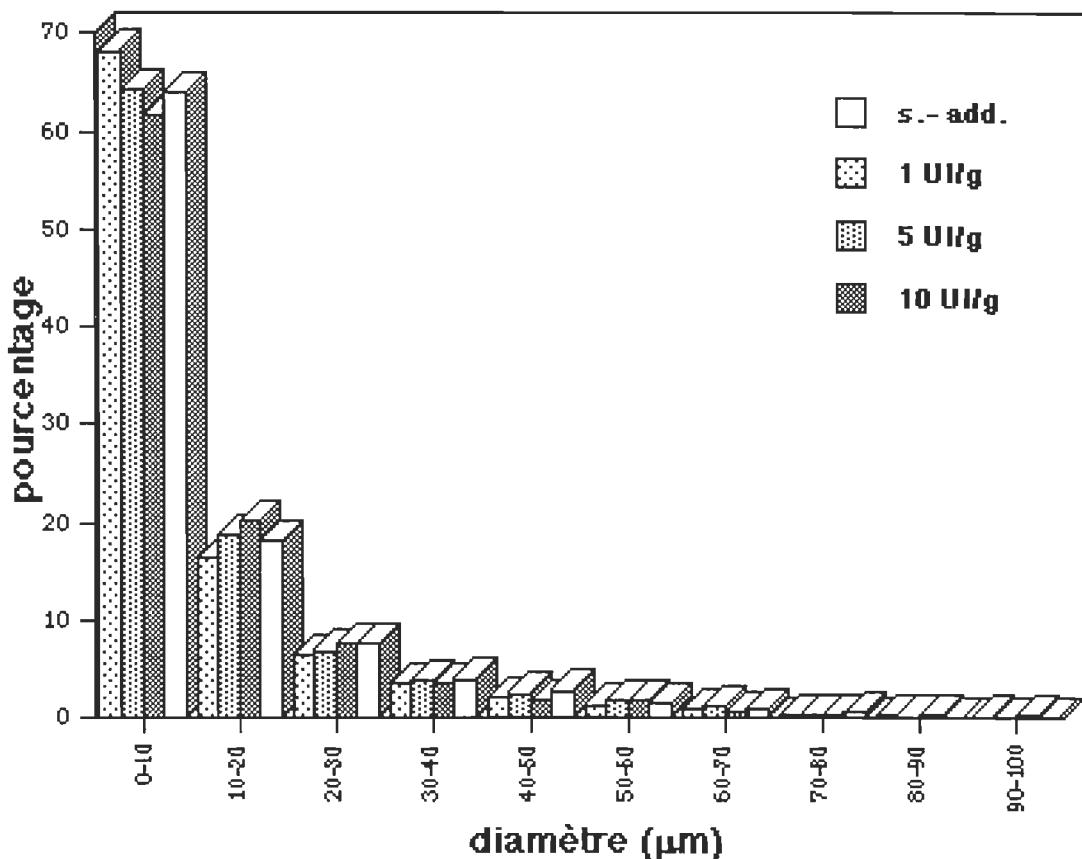


**Figure 4.20 Distribution de la taille des particules d'encre du papier à impression xérographique, traitement de 40 minutes avec cellulases**

La distribution de fines particules obtenue lors du traitement de 40 minutes avec les cellulases, présentée à la figure 4.20 ne nous permet pas de faire un lien avec le niveau de blancheur. Pour le désencrage avec 1 UI/g, le degré de blancheur obtenu est supérieur de 2% ISO aux essais sans additif (figure 4.15), cependant, la proportion de fines particules est similaire. Ce niveau de blancheur plus élevé est attribuable à une présence moindre d'encre dans la pâte.

La figure 4.21 nous montre des distributions de fines particules similaires pour les quatre séries d'essais effectués à un temps de trituration de 60 minutes. Les

variations exprimées dans les essais ne sont pas assez significatives pour démontrer une différence significative.



**Figure 4.21 Distribution de la taille des particules d'encre du papier à impression xérographique, traitement de 60 minutes avec cellulases**

Comme on peut le remarquer aux figures 4.19 à 4.21, pour les essais de trituration avec les enzymes, on ne retrouve pas une proportion de fines particules d'encre supérieure à celle des essais sans additif.

Pour le papier photocopie on ne retrouve pas de fragmentation des particules d'encre par les enzymes. Cette fragmentation est pourtant souhaitable dans le cas du papier xérographique, il y a une distribution plus élevée de grosses particules et

elles ne sont pas dirigées vers la surface de la cellule de flottation et demeurent dans la pâte sous forme de points noirs ou colorés.

Les résultats obtenus démontrent que le désencrage enzymatique fonctionne avec le papier photocopie et qu'il n'y a pas de fractionnement des particules d'encre. Il est par contre difficile d'expliquer la variation des résultats avec le temps de trituration.

## CHAPITRE V

### CONCLUSION

L'utilisation d'enzymes dans la trituration aide à décrocher l'encre des papiers journal et impression xérographique. L'efficacité moindre pour le papier journal, laisse supposer que la présence de lignine dans la pâte mécanique influence le rendement des enzymes. Pour le papier journal, nos essais ont montré qu'un phénomène de collage de l'encre se produit sur les parois internes du triturateur en fonction de l'âge du papier désencré.

Pour tous nos essais de trituration (enzymes, sans additif) dans les conditions étudiées, la trituration conventionnelle demeure la plus efficace en terme de blancheur.

Pour la trituration du papier journal, les xylanases (10 UI/g) ont montré un faible gain de blancheur (2% ISO) comparativement à un désencrage sans additif. Pour améliorer l'efficacité de l'enzyme, une agitation dans le triturateur est nécessaire. Un temps de trituration excessif diminue le niveau de blancheur de la pâte désencrée. Aucun fractionnement des particules d'encre n'a été observé lors des séries d'essais avec le papier journal.

Pour le papier à impression xérographique, l'utilisation de cellulases dans la trituration nous permet d'obtenir des gains de blancheur :

Concentration de cellulases de 1 UI/g : 2,3% ISO  
Concentration de cellulases de 5 UI/g : 2,4% ISO  
Concentration de cellulases de 10 UI/g : 3,6% ISO

Aucun fractionnement des particules d'encre n'a également été observé lors des séries d'essais avec le papier à impression xérographique.

Le pH est un paramètre très important lors du désencrage enzymatique du papier à impression xérographique, la présence de certains agents occasionne un effet tampon du milieu.

Nos résultats, nous permettent de conclure que les enzymes peuvent être utiles au désencrage. Elles peuvent réduire l'utilisation de produits chimiques, le jaunissement alcalin et diminuer le coût de traitement de l'effluent de l'usine de désencrage. Il est plus facile de désencre un papier âgé de plus d'une semaine et de moins d'un an.

Dans le domaine du désencrage pour les études futurs, il serait souhaitable d'évaluer éventuellement les lignines peroxydases surtout pour un papier journal.

## CHAPITRE VI

### BIBLIOGRAPHIE

1. Environnement Canada, « L'état de l'environnement au Canada », le Plan Vert du Canada. Ottawa, Gouvernement du Canada, 24 p (1991).
2. Forêt Canada, « L'état de la forêt au Canada 1992 », Troisième rapport au Parlement, Ottawa, 112 p (1993).
3. Lapointe, M., Notes de cours : « Recylage et désencrage ». CRPP, UQTR, 1995.
4. Anonyme, « Other than for office papers : U.S. paperstock supplies will suffice », Paper Recycler ,6 (2): 7-9 (1995).
5. ACPP, « Dix nouveaux projets de désencrage et recyclage dans le cadre du programme de gestion des déchets solides », Communiqué de presse, 6 oct 1992.
6. Chabot, B., « L'impact de la quantité d'agent floculant et de la température d'opération sur la grosseur des particules d'encre flottées ». UQTR mémoire de maîtrise (1988).
7. Eom, T.J., Ow, S.S.K. « De-inking waste printed paper using enzymes », U.K. pat. application GB 2,231,595A (1990).
8. Kirk, T.K., « Roles for microbial enzymes in pulp and paper processing », Tappi 72 (5):33 (1989).
9. Kirk T.K., Yang H.H., «Current fungal biotechnologies », Biotech lett. 1:347 (1981).
10. Hatcher H.J., « Wastewater treatment with enzymes », Tappi 64 (4) : 93 (1980).
11. Pilon L., Desrochers M., Juarsek L., Neumann P.J., « Use of enzymes to improve drainability of secondary fibres », Biotech et bioeng 24:2063-2070 (1982).
12. Nomura Y., Shoji, S., « Elimination of ink from reclaimed paper », Japan. Pat. Kokai 59 494/88 (mars 1988).
13. Takada, N., Hukunaka, N., Japan Patent 58-098301.

14. Urushibata, H., « De-inking agent for regenerating waste paper contains cellulase and surfactant », Japan Patent 59-009299 (jan. 1984).
15. Hagiwara, M., « Deinking chemicals » Japan Patent 2-80684 (1988).
16. Zeyer C., Joyce, T.W., Rucker, J.W., Heitmann, J.A., « Enzymatic deinking of cellulose fabrics: a model study for enzymatic paper deinking », Prog. in Paper Recycling. 3 (1): 36-44 (nov. 1993).
17. Woodward J., Stephan L.M., Koran L.J., Wong K.K.Y., Sadler J.N., « Enzymatic separation of high-quality uninked pulp fiber from recycled newspaper », Bio/Technol. 12 no.9: 905-908 (sept. 1994).
18. Prasad, D.Y., Heitmann, J.A., Joyce, T.W., « Enzymatic deinking of colored offset newsprint » , Nordic Pulp and Paper Res. J. 2: 284- 286 ( 1993).
19. Prasad, D.Y., Heitmann, J.A., Joyce, T.W., « Enzyme deinking of black and white letterpress printed newsprint waste", Progress Paper Recycling. 1 (3): 21-30 (may 1992).
20. Anonyme, "Other than for office papers : U.S. paperstock supplies will suffice", Paper Recycler 6 (2): 7-9 (1995).
21. Flick, E.W., "Printing ink formulations", Noyes publications, Newburyport, Massachusetts (1985).
22. Doshi, M.R., "Recycling of photocopier and laser-printed paper", Progress Paper Recycling 1 (1): 72-75 (1991).
23. Castro. C., "Utilisation de différents gaz en désencrage par flottation", mémoire de maîtrise, U.Q.T.R., Québec (sept. 1992).
24. Rangamannar, G., Silveri, L., Karneth, A., "The effect of printing on recycling", TAPPI, International Printing and Graphics Arts Conference, 37-42 (nov. 1990).
25. Bernard, E., "Désencrage nouveaux procédés", ATIP, 33 (9), 429-440, (1979).
26. Carmichael, D.L. "The use of hydrogen peroxide in the de-inking of newsprint", Pulp Paper Canada, 91 (10) : T365-T368 (1990).
27. Ali, T., Evans, T. D., Fairbank, M. G., Mc Arthur, D., Whiting, P., "The role of silicate in peroxide brightening of mechanical pulp. Part IV:Interactions of silicate and papermaking polymers", JPPS 16 (6); j169-j172 (1990).

28. Meyer, K.A., Kappel, J., Petschauer, F., "Criteria for the selection of optimum bleaching systems for mechanical pulp", Tappi pulp. conf., 291-297 (1990).
29. Michalowski, R.J., Christiansen, S.H., Basciano, C.R., "New system allows silicate-free bleaching of mechanical pulps", Tappi pulp. conf., 367-380 (1988).
30. Casey, J.-P., "Pulping and bleaching", Pulp and paper: Chemistry and chemical technology, Vol. 1, 379-392 (1966).
31. Pelletier, C., "Blanchiment au peroxyde de la pâte désencrée dans un tritrateur à haute consistance", Mémoire de maîtrise, U.Q.T.R. Trois-Rivières, (1992).
32. Harrison, A., "Chemicals in deinking", Pulp and Paper, 65 (4); 39 (1991).
33. McCormick, D., "Chemistry of flotation and washing for deinking newsprint. Part II: Particle interactions and systems", TAPPI Papermakers Conference, 141-155 (1991).
34. DeCeuster, J., Carman, G., "Hydrogen peroxide bleaching in waste paper recycling", Paper Technology and Industry, 18 (4); 126-132 (1977).
35. Heimburger, S. A., "Repulping /deinking and bleaching secondary fiber with  $H_2O_2$ ", TAPPI pulping conference, 3, 505-515 (novembre 1987).
36. Rosen, M.J., "Surfactants and interfacial phenomena", Wiley-Interscience Publication, New York, USA (1978).
37. Leja, J., "Flotation : surface chemistry of froth flotation", Plenum press, New York, (1982).
38. Mah, T., "Deinking of waste newspapers", Tappi, 66 (10) : 81-83 (1983).
39. Ow, S. et Eom, T.J., "Biological deinking method of newsprint waste paper", EUCEPA symp. Additives, Pigments and Fillers pulp and paper ind., Barcelona, Spain, pp. 85-94 (1990).
40. Kim T.-J., Ow, S. et Eom, T-J., "Enzymatic deinking method of wastepaper", Proceeding, Tappi Pulping Conf. vol. 2 : 1023-1030 (1991).
41. Jefferies T., Patel R.N., Sykes, M.S. Klungness, J.H., "Enzymatic solution to enhance bonding, bleaching and contaminant removal", Proc. Mat. Res. Soc. Symp. 226: 277-287 (1992).

42. Daniels, M.J. « Using biological enzymes in papermaking ». *Paper technol.* 33, no 6: 14-17 (june 1992).
43. Ow, S. et Eom, T.J., "Enzymatic deinking method of old newspaper", *Japan Tappi J.* 45 (12) : 1377-1382 (1991).
44. Paik K.H., Park J.Y., "Enzyme deinking of newsprint waste (I)- effect of cellulase and xylanase on brightness, yield and physical properties of deinking pulps", *J. of Korea Tappi* 25 (3) :42-52 (1993).
45. Rushing W., Heitmann, J.A., Joyce, T.W., "Hydrogen peroxide bleaching of enzyme deinked old newsprint", *Seventh Int. Symp. on Wood and Pulping Chemistry*, Beijing, China, pp. 233-238 (1993).
46. Xia, Z., Beaudry, A.R., Bourbonnais, R., "Effects of cellulases on the surfactant-assisted acidic deinking of ONP and OMG", *Progress in Paper Recycling*, 5 (4) :46-58 (august 1996).
47. Putz, H.-J., Renner, K., Götsching, L., Jokinen, O., "Enzymatic deinking in comparison with conventional deinking of offset news", *Tappi pulping conf.*, San Diego, CA, pp. 877-884. (1994).
48. Jeffries, T.W., Klungness, J.H., Sykes, M.S., Rutledge-Cropsey, K.R., "Preliminary results of enzyme-enhance versus conventional deinking of xerographic printed paper", *Proc. Tappi recycl. Symp.*, pp. 183-188 (1993).
49. Jeffries, T.W., Klungness, J.H., Sykes, M.S., Rutledge-Cropsey, K.R., "Comparison of enzyme-enhance with conventional deinking of xerographic and laser-printed paper", *Tappi* 77 (4) : 173-179 (1994).
50. Prasad, D., "Enzymatic deinking of laser and xerographic office wastes", *Appita* 46 (4): 289-292 (1993).
51. Pommier, M.J., "Biotechnologie en papetrie, rêve ou imminence ?", *ATIP* 44, (3) : 125-132 (1990).
52. Eriksson, K.-E. L., Blanchette, R. A., Ander, P., "Microbial and enzymatic degradation of wood and wood components", Springer Verlag, Berlin, pp. 89-177 (1990).
53. Wood, T. M., "Mechanisms of cellulose degradation by enzymes from aerobic and anaerobic fungi", In Coughlan , M. P. (ed.). *Enzyme Systems for Lignocellulose Degradation*. New york, NY, Elsevier Applied science, pp. 17-36 (1989).

54. Anonyme, "Le point sur le désencrage", Centre Technique du papier, Grenoble, France, Doc. no 5 (janv./février/mars1983).
55. Zeyer C., Joyce, T.W., Rucker, J.W., Heitmann, J.A., "Enzymatic deinking of cellulose fabrics: a model study for enzymatic paper deinking", Progress in Paper Recycling. 3 (1): 36-44 (nov. 1993).
56. Jackson, L.S., Heitmann, Joyce, T.W., "Enzymatic modifications of secondary fiber", Tappi 76 (3) : 147-154 (Mar. 1993).
57. Milanova, E., Dorris, G. M., "Flotation of model inks part I: experimental methods" Proc. Annual Meeting, Tech. Section, CPPA, pp. A85-A95 (1993).
58. Association Canadienne des Pâtes et papiers, section technique "Méthodes d'essai normalisées", ACPP, Montréal, (1995).
59. Jordan B. D., Popson, S. J., "Measuring the concentration of residual ink in recycled newsprint". JPPS 20 (6): 161-167 (1994).
60. Jordan B. D., Popson, S. J., "Measuring the concentration of residual ink in recycled newsprint". 2ieme forum de rech. sur le recyclage, St-Adèle, 163-169 (1994).